Dr. J. Jakob Berzelius,

der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm Sekretarii, Professor's der Chemie u. s. w.

Lehrbuch der Chemie.

Nach der zweiten schwedischen Original-Ausgabe und nach den vom Verfasser mitgetheilten zahlreichen Zusätzen übersetzt und bearbeitet

von

K. A. Blöde und C. Palmstedt.

Zweiten Bandes

erste Abtheilung.

Reutlingen,

Druck und Verlag der J. J. Mäcken'schen Buchhandlung

1824.

Dr. J. J. Berzelius

Lehrbuch der Chemie;

zweiten Bandes, erste Abtheilung.

043956222

Metalle.

Die Metalle sind brennbare, undurchsichtige Körper, welche die Wärme und die Elektricität leiten und durch Poliren einen eigenthümlichen, sogenannten metallischen Glanz annehmen. Wir haben sie noch nicht in einfachere Bestandtheile zerlegen können. Durch die Entdeckung der Zusammensetzung der Alkalien und der Erden haben unsere Begriffe von den Metallen eine neue Richtung erhalten; wir haben Körper kennen gelernt, welchen gewisse von den Haupteigenschaften der vorher bekannten Metalle fehlen, die sich aber deutlich derselben Klasse anreihen.

Die äußeren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angesehen hat, sind: a) Undurchsichtigkeit sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke läßt nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht völlig absolut, denn ein $\frac{1}{200000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint beim Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Fenster gehalten wird, welches nicht geschehen würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten. b) Metallglanz. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner als von anderen Körpern zurückgeworfen wird. Sie besitzen jedoch diesen Glanz in verschiedenem Grade, und von den gewöhnlichen Metallen hat Platina den größten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Queckfilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei. c) Schmelzbarkeit. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit,

aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, daß wenn Queckſilber bei — 38° flüssig wird, Platina den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen können, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platina werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweißt werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie von flüssiger Form zur festen langsam und ungestört übergehen, eine regelmäßige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Metalle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen darstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Man wird oft diese krystallinische Textur gewahr, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls, mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äußerste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblößt wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platina, können nur im Focus grosser Brennspiegel verflüchtigt werden. d) Schwere und Dichtigkeit. Das größere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre vorzüglichst charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor dem Zerlegen der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radikale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das größere eigenthümliche Gewicht kann also deswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal seyn, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19 bis 20mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platina. e) Die Eigenschaft, den Wärmestoff und die Elektricität

besser als andere Körper zu leiten, ist einer von den ausgezeichnetsten Charakteren der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter des Wärmestoffs; andere, z. B. der Schwefel, leiten weder die Elektricität noch den Wärmestoff. In ihrer Eigenschaft die Elektricität zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, daß man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so außerordentlich, daß z. B. ein Wassercylinder, der 1 Zoll Länge hat, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen, welcher 400 Millionen Zoll lang ist. Sogar die Kohle macht, nach Davy, der Elektricität einen mehrere Tausend mal größeren Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen mit einer sehr großen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, daß die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Vermögen, den Wärmestoff zu leiten, verhält. Wir haben gesehen, daß die Elektricität bei ihrer Entladung Licht und Wärme nur dann hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich große Dräthe von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint es zu folgen, daß das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, daß die Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, daß das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, mit der Temperatur sich verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Metalldrath in der Luft, durch die Entladung

einer starken elektrischen Säule, rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Läßt man den Drath dann durch Oehl, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänzlich. Hiedurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Man bringt in einen elektrischen Kreis einen 4 bis 6 Zoll langen, so dünnen Platinadrath, daß die Elektricität, welche durch ihn hindurchgehet, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und bringt nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe zum Weißglühen, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Draths, bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Draths ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle andere Theile des Drathes viel heisser, und kommen vom Rothglühen zum Weißglühen. Davy nahm, um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, Dräthe von den nämlichen Dimensionen, und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, daß keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, daß Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten; wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen läßt. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, daß dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und daß es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. So z. B. wenn ein Platindrath, von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen, eben so dicken

Drathe entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldraths eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6 mal schwererer Drath von derselben Länge, oder was auf eins herauskommt, 6 solche Dräthe eine 6 mal so große Anzahl entladen. Davy versuchte auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldräthe von einerlei Dicke nahm, und die Länge von jedem maß, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platina	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken. — Das Vermögen der Metalle, den Wärmestoff zu leiten, ist unter ihnen eben so verschieden. Silber leitet die Wärme am besten, darnach folgen Kupfer und Gold. Eisen und besonders Platin gehören unter den Metallen zu den schlechtesten Wärmeleitern. Diese verschiedene Leitungsfähigkeit wird durch eine sehr einfache Vorrichtung dargelegt. Man nimmt Dräthe von verschiedenen Metallen, die aber durch das nämliche Loch gezogen sind, damit sie vollkommen gleichen Durchmesser bekommen; tränkt sie in geschmolzenem Wachs ein, und nachdem sie kalt geworden sind, hält man das eine Ende jeden Drathes horizontal in die Flamme eines Lichts, so lange noch etwas vom Wachse schmelzen zu wollen scheint, und mißt nachher, wie weit am Drath das Wachs abgeschmolzen ist, von der äußersten Kante der Flamme gerechnet. Je weiter das Wachs abgeschmolzen ist, je größer ist die Leitungsfähigkeit der

Metalle. Das Resultat von diesem Versuche wird noch zuverläßiger, wenn die Metalldräthe rings um eine solide kupferne Kugel eingeschraubt werden, und die Kugel dann mit einer steten, nicht lodernden Flamme einer Oehllampe erhitzt wird. Man mißt dann, wie weit vom Rand der Kugel ab das Wachs geschmolzen wird. Auch kann man, statt des Ueberzugs mit Wachs, auf jedem Drath, gleich weit von der Kugel, kleine Stücke von Phosphor befestigen, und dann die Zeit messen, die für jedes Metall erforderlich ist, um die Entzündung des Phosphors zu bewirken. Diese Bestimmungen geben aber nur annähernde Resultate. Despretz hat die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit einiger Metalle mit Genauigkeit zu messen gesucht, indem er von diesen Metallen gleich große Prismen verfertigen ließ, worin auf bestimmten Abständen Vertiefungen angebracht waren, die er mit Queckſilber füllte, um darin Kugeln von Thermometern einzusetzen. Das eine Ende von jedem Prisma wurde über einer argandschen Lampe mit einer solchen Gleichförmigkeit erhitzt, daß das diesem Ende nächste Thermometer in allen Prismen den nämlichen Wärmegrad behielt, und die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein weiteres Zunehmen der Temperatur am anderen Ende zu bemerken war; wo er dann, nach dem verschiedenen Thermometerstande, auf den bestimmten Abständen vom ersten Thermometer, die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit berechnen konnte. Um bei diesem Versuch die Wirkung der Radiation gleichförmig zu machen, waren alle Prismen mit dem nämlichen Firniß gleich dick überzogen. Er fand auf diese Weise die Leitungsfähigkeit folgender 5 Metalle in nachstehender Ordnung: Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers war zu der des Eisens wie 12: 5. Eisen und Zink haben ungefähr die nämliche Leitungsfähigkeit; das Blei hat aber nur die Hälfte von der des Eisens oder $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers. f,) Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit gehören nicht allen Metallen. Einige zerspringen unter dem Ham-

mer und lassen sich pulvern. Andere können zu einem gewissen Grade ausgehämmert werden, setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es aufs neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, daß die kleinsten Theile, welche im Begriff waren durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen aufs neue an einander heften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine größere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht des Metalls wird vermehrt. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, daß er dadurch glühend wird. Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in ganze, welche geschmiedet werden konnten, und in halbe, welche unter dem Hammer zerspringen. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde ausgetauscht. Die geschmeidigen Metalle zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist deswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreißen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platina, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei. g) Weichheit. Die meisten Metalle sind bis zu einem gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, so wie ihre Zähigkeit, macht es möglich sie in Dräthe zu ziehen, und sie können auch deswegen Eindrücke von anderen härtern Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallmischungen, die an Härte keinem andern Körper nachstehen, z. B. Kohleneisen (Stahl, weißes Gußeisen) und Phosphorkupfer. — Die jetzt erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äußeren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, daß sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren nicht metallischen Körpern (Metalloïden), 3) mit einander, und 4) endlich, daß sie sich mit oxydirten Körpern nicht vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff ver-

bunden zu seyn. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern geschieht es, daß jene, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche erhalten, und in kleineren Quantitäten rundliche Körner bilden. Ehe ich aber diese chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und Eintheilung anführen.

Nachdem wir die Radikale der Erden und Alkalien haben kennen gelernt, glaubte man anfangs diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer sind, als alle vorher bekannte Körper. Ich muß jedoch erinnern, daß, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit seyn würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radikale unnatürlich ist. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Gränze. Wir haben gesehen, daß zwischen Erden und Alkalien keine recht bestimmte Gränze zu finden ist, weswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Ebenso wird man in der folgenden Reihe finden, daß die Gränzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselerde, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon Bekannte findet einen so allmähligen Uebergang von der einen Klasse in die andere, daß er gewiß keine natürliche Gränze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radikale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radikale der eigentlich so-

genannten Metalloxyde. Die ersteren zeichnen sich durch ihre größere Leichtigkeit aus. Die meisten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und sie sind so brennbar, daß sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinische Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium(?), Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirconium, Thorium (?). Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen: 1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine größere Neigung haben Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: Selenium, Arsenik, Chromium, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Silicium, Osmium und Gold. 2) Elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Queckſilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium, Uran. Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4 mal schwerer wie das Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde aller dieser Metalle (das des Silicium ausgenommen) lassen sich durch Kohlenpulver, bei einer hinreichend hohen Temperatur, metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon im ersten Theil angeführt, daß brennbare Körper Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen,

und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul, von Säure und unvollkommener Säure bestimmt. Die Metalle weichen sehr in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfangen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin. Dagegen lassen sich die Metalle, mit höchst wenigen Ausnahmen, auf nassem Wege durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydiren. Einige oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, z. B. Zink und Eisen. — Chromium, Tantalum, Rhodium und Fridium lassen sich auf nassem Wege nicht oxydiren, aber sie werden sehr leicht oxydirt, indem man sie mit Kalihydrat oder mit Salpeter erhitzt.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie, bei der Bearbeitung im Feuer, keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Fridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Queckſilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, daß sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teylerschen Elektrisirmaschine solche Versuche gemacht. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Dräthe von Platina, Gold, Silber u. m. a.; die Dräthe wurden zerschmettert und verflüchtigt. Den feinen Staub, worin das Metall nachher aus der Luft abgesetzt wurde, hat man als ein Oxyd angesehen. Obschon es nicht zu leugnen ist, daß der feine Me-

tallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so ereignen sich doch ganz die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerschmetterte Metall mit Wasserstoffgas umgeben ist. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, wenn sie nicht zugleich mit einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit umgeben werden.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weißen oder zuweilen gefärbten Körper verwandelt worden. Es ähnelt in diesem Zustande einer Erde, und wurde deswegen von den Chemikern älterer Zeiten, mit einer Art von Vorgefühl der gleichartigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, Metallkalk genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Eisens und des Kupfers; oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Zinn und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Wenn ein Metalloxyd seines Sauerstoffs beraubt und metallisch wieder hergestellt wird, nennt man dieses Reduciren und die Operation Reduction. Dieses kann auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle im Gegentheil haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff eine größere Verwandtschaft hat, als sie selbst besitzen. Das

Metalloxyd wird darum mit Kohlenpulver vermischt, und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds zu Kohlenoxydgas, welches in Gasform entweicht. Man macht diese Reduction gewöhnlich in hessischen Tiegeln, indem der eine Tiegel auf den andern umgekehrt gestellt wird, und die Zwischenräume mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfestem Thon zugeklebt werden. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worin man für die Masse, welche man reduciren will, ein Loch hineingebohrt hat, welches Loch man, nach Eintragen des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschließt. Bei andern Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer sehr dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus; dieses wird Gestübeherd genannt. Ein wesentlicher Umstand ist hierbei ein Zusatz von Fluß, womit das Oxyd und das Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Fluß eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Flußspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so daß die neugebildeten kleinen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worin der Fluß durch entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und werden zu einem größeren Korn gesammelt, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft bedeckt wird. Ohne einen solchen Fluß würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausbringen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn ein oder ein Paar mal gelinde anzustoßen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen möchten, sich sammeln können. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden, und die

meisten werden noch weit vor dem Schmelzen reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den ältern Chemikern Regulus genannt, daher kam die Benennung reguliniſch, welches metalliſch bedeutet. Bei dieſen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall ſelten rein, ſondern öfters mit Kohle, Silicium und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Boron vermiſcht. Um es ſo rein wie es nur möglich iſt, zu erhalten, muß man nicht mehr Kohlenpulver zuſetzen, als zur Reduction des Metalles gerade nöthig iſt, oder etwas weniger. Wenn der Sauerſtoffgehalt des Oxyds bekannt iſt, wird der Zuſatz von Kohle darnach beſtimmt. 100 Theile Sauerſtoff nehmen 75,33 Theile Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muß man jedoch berückſichtigen, daß bei der erſten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlenſäure erzeugt wird, und daß die Metalle, welche zum Sauerſtoff eine geringe Verwandtſchaft haben, viel kohlenſaures Gas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geſchieht gewöhnlich in einem dazu eingerichteten Ofen, Eſſe genannt, und die Hitze wird durch einen Blaſebalg verſtärkt. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die ſtärkſte Hitze wird durch geröſtete Steinkohlen (Coaks) in einer Eſſe hervorgebracht, wo die Ableitungsröhre des Blaſebalgs ſich in vier kleinere Röhren theilt, wovon eine auf jeder Seite des Ofens eindringt. Sie fordert Tiegel von ſehr feuerfeſtem Thon, weil die heſſiſchen Tiegel gewöhnlich darin ſehr bald ſchmelzen.

Statt Kohle kann man ſich bei der Reduction eines anderen Metalles bedienen, das eine größere Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letzte bekommt aber dabei immer eine Zumiſchung vom erſteren. Man bedient ſich zu ſolchen Reductionen am beſten des Kaliums, und nimmt dieſes nachher durch zugegoſſenes Waſſer weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in poröſem oder ſogar pulverförmigem Zuſtande zurückbleibt.

Bisweilen geschieht es, daß ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat als ein anderes, dieses bei einer höheren Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höheren Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kalium wird im Gegentheil, bei der Schmelzhütte des Gußeisens, vom Eisen reducirt, wobei das neugebildete Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird. Man bedient sich oft des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde. Diese Art der Reduction geschieht sehr leicht, wenn das Metalloxyd in einer porzellanenen Röhre strenge erhitzt wird, während daß man Wasserstoffgas durch eine, mit kleinen Stücken von geschmolzener salzsaurer Kalkerde gefüllte, Röhre hineinleitet. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine enge Glasröhre dem Gase Ausgang verschafft. So lange sich in dieser Röhre Feuchtigkeit absetzt, ist das Oxyd noch nicht reducirt; aber sobald diese Röhre inwendig trocken wird, nimmt man das Feuer weg, und läßt das Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, bis daß alles kalt geworden ist. Auf diese Weise erhält man jedoch selten eine Hitze, die zum Schmelzen des Metalls hinreichend ist. Alle Metalle, welche zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft haben als das Eisen, werden vom Wasserstoff reducirt; sogar das Eisenoxyd, aber nicht Zink, Cerium, Uran, Titan, Mangan, Tantal, Chron, Molybdän und Wolfram.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, daß ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei man kohlensaures Gas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall bleibt in Pulverform zurück.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metalloxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Z. B. wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hinein-

legt,

legt, welches zum Sauerstoff eine größere Verwandtschaft hat als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschuß von Säure beschleunigt in hohem Grade diese Operation. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine größere Verwandtschaft haben als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil diese unter den gewöhnlicheren Metallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Queckſilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink.

Die meisten von den edlen Metallen werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, daß das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, daß das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwerauflöslich ist, oft zugleich mit dem reducirten Metall niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alkalien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn.

Wenn ein Metall auf ein anderes niedergeschlagen wird, bekleidet sich das reducirende mit einer dünnen Schicht des reducirten, und in demselben Augenblick fängt ein elektrischer Prozeß zwischen beiden an, bei welchem das reducirende Metall fortwährend positiv und das reducirte negativ elektrisch ist. Dieses häuft sich jetzt auf dem vorher abgesetzten immer mehr an, entweder in losen Flocken oder in dendritischen Krystall-

gruppen, während daß jenes auf anderen Punkten aufgelöst wird. Dieses hat in den letzteren Zeiten die Frage erweckt: ob die chemischen Verwandtschaften und die Elektricität nicht identisch wären, um so mehr, da man bei näherer Untersuchung bemerkt hat, daß die chemischen Verwandtschaften niemals in Thätigkeit kommen, ohne daß das Gleichgewicht der Elektricität gestört wird. Ich habe schon angeführt, daß die Entladung der elektrischen Säule eine reducirende Kraft auf die in Wasser aufgelösten Körper, durch welche die Entladung vor sich geht, ausübt, und wir benutzen sehr oft diese Kraft zur Wiederherstellung der Metalle. Wir kennen noch keine Verwandtschaft, welche von der Elektricität nicht aufgehoben wird, obgleich höhere Verwandtschaftsstufen höhere Wirkungen der Elektricität erfordern. Je größere Verwandtschaft zum Sauerstoff ein Körper hat, je mehr muß seine Auflösung concentrirt seyn, denn sonst verliert sich die Heftigkeit der elektrischen Entladung durch die Zerlegung des anwesenden Wassers. So z. B. wird befeuchtetes Kali von der Elektricität zersetzt, nicht aber seine verdünnte Auflösung. Thonerde, Kieselerde, Ceriumoxyd u. m. a. können von der elektrischen Säule nicht reducirt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie in Säuren oder in einem Alkali aufgelöst werden, übt die Säule ihre Kraft auf die Lösungsmittel und auf die salzige Verbindung aus. Je weniger ein Körper in Wasser auflöslich ist, wie z. B. die alkalischen Erden, je größere Intensität muß die elektrische Entladung haben (d. h. je größer muß die Anzahl der einzelnen Paare in der elektrischen Säule seyn), weil sie nur mit einem Ueberschusse dessen, was zu Zersetzung des Wassers angewandt wird, auf die aufgelösten Körper einwirkt. Die meisten der eigentlichen Metalle werden sehr leicht reducirt, auch von schwachen elektrischen Säulen, und das reducirte Metall schießt in Krystallen an, die um so regelmäßiger werden, je langsamer die Reduction geschieht.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen

vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefässe, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sowohl die Oberfläche als seine dem Lichte zugekehrte Seite inwendig sich mit einer Haut von Gold, die allmählig an Dicke zunimmt. Ich habe schon im 1sten Theil von dieser Eigenschaft des Lichtes gesprochen, und dabei die Muthmaßung angeführt, daß sie von einer elektrischen Wirkung abhängen kann, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Wenn die Metalle oxydirt werden, verbinden sie sich mehr oder weniger innig mit dem Sauerstoff, wodurch eine mehr oder weniger erhöhte Temperatur erregt wird. Je geringer die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff ist, je weniger Wärmestoff wird dann bei ihrer Verbindung ausgeschieden, so daß wenn ein anderer Körper, zufolge einer größeren Verwandtschaft, den Sauerstoff davon wegnimmt, noch ein Theil Wärmestoff davon auszuscheiden übrig bleibt. Der Stickstoff hat zum Sauerstoff beinahe die geringste Verwandtschaft, und nimmt ihn fast mit seinem ganzen Gehalt an Wärmestoff auf, deßwegen verbrennen alle Körper auf Kosten des schmelzenden Salpeters mit derselben Entwickelung von Wärme wie im Sauerstoffgas. Kalium im Gegentheil hat die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff und es oxydirt sich daher auf Kosten der meisten oxydirten Körper, unter Entwickelung von Wärme, welche bisweilen die lebhaftesten Verbrennungserscheinungen hervorbringt. Die Sauerstoffmenge, welche das Oxydul eines Metalls in Oxyd verwandelt, hat gewöhnlich nicht dieselbe Menge Wärmestoff verloren, als der im Oxydul enthaltene Sauerstoff. Daher wird Kalium mit Feuererscheinung, auf Kosten z. B. von Eisenoxyd und Manganoxyd, in Kali verwandelt, da es hingegen, ohne in Glühung zu gerathen, Eisen- und Manganoxydul herstellt.

Die ungleich starke Verwandtschaft, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre ver-

schiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist doch aus der Erfahrung bekannt, daß weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zerlegen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in reducirtes Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zerlegen sich gleichfalls leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxydationsstufen. Die größte Verwandtschaft steht also irgendwo in der Mitte.

Man hat allgemein angenommen, daß die Ausdrücke verbrannter und oxydirter Körper von gleicher Bedeutung wären. Da aber ein Körper oxydirt seyn kann, ohne daß eine Feuererscheinung dabei statt gehabt hat, und er auf der andern Seite der Einwirkung des Feuers hat unterworfen seyn können, ohne oxydirt zu seyn, und da Körper, wie es nun allgemein anerkannt ist, unter gleichen Feuererscheinungen, wie im Sauerstoffgas, sich mit andern Stoffen verbinden können, so müssen wir diese beiden Benennungen nicht verwechseln, um so mehr, da wir uns täglich des Worts Verbrennung bedienen, um auch die Zerstörung von Vegetabilien im Feuer anzudeuten, welches ein sehr zusammengesetzter Prozeß ist.

Da die Oxydation der Metalle die erste Erscheinung war, welche eigentlich die verbesserte Lehre von der Verbrennung erzeugte, so werde ich hier eine kurze Uebersicht der vorzüglichsten Veränderungen geben, die sich mit dieser Lehre ereignet haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, daß die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her *). Der

*) Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas 1630.

Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahr 1665 in einem Buche, Micrographia genannt, folgende Erklärung von der Verbrennung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff ähnelt demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, daß sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.“ Man sieht, daß Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und daß er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenoß, John Mayow, schrieb im Jahr 1674 *) über das vermehrte Gewicht des Bleies und des Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheil der Luft her, den er Spiritus nitro-aëreus nannte, und er glaubte, daß es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhielt. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, daß die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden hatte **). Ums Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte sie Terra secunda,

*) Tractatus quinque medico-phisici. Oxon. 1669 et 1674.

**) Boyle's Works. Vol. III. pag. 40.

inflammabilis, pingues, sulphurea, und nahm an, daß sie sich in allen brennbaren Körpern finden sollte*). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff Phlogiston (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem eigenen unverbrennlichen Radikal. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radikal zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds von einem andern Metall, oder von einem brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der ältern Chemiker, phlogisticiren und dephlogisticiren. Dieses bedeutete oxydiren und jenes reduciren. Stahl sah übrigens Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, daß es Schwere hätte **). Durch diese Hypothese ließen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer von den ältern Chemikern Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu vertheidigen ***). Macquer sah Phlogiston als mit der

*) Becher's Phisica subterranea. Lips. 1703.

**) Stahl's Chymia rationalis, oder gründliche Einleitung zur Chemie. Leipzig 1720.

***) De materialia differentia luminis et ignis, in Disp. Acad. Fasc. 1. N. VIII. Holmiae et Lipsiae 1780.

Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden *). Sie erlitt außerdem viele sogar ungereimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Während daß sich diese Theorie über ganz Europa verbreitete und der Chemie eine wissenschaftliche Richtung gab, gründete ein schottischer Chemiker, Joseph Black, neue Ansichten durch die tiefsinnigsten Forschungen über die Wärme. Er hatte schon im Anfange des Jahrs 1750 die Kohlensäure entdeckt und den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien (wie man zu der Zeit die kohlensauren nannte) gezeigt. Seine Versuche hatten ihn ebenfalls auf die Forschung nach der Ursache der verschiedenen Aggregationsformen der Körper geführt. Er entwickelte dabei die Lehre vom Wärmestoff im freien und gebundenen Zustande, die ich schon im ersten Theil angeführt habe, und welche fast gänzlich sein Werk ist. Schon im Jahr 1763 las Black seine merkwürdige Arbeit in einer Gesellschaft von Gelehrten vor, und seine Lehre wurde mit jedem Jahre durch seine und Watt's gemeinschaftliche Arbeiten vermehrt und bestätigt. Black's Versuche hatten gezeigt, wie ein Gas, welches condensirt wird, Wärme entwickelt, und er hatte also eine der Wahrheiten, welche zur nachherigen Erklärung der Verbrennung nöthig war, an den Tag gelegt. Sein stiller und bescheidener Charakter hielt ihn in einem beschränkteren Wirkungskreise. Seine Entdeckungen wurden meistens in seinen Vorlesungen und im Umgange mit den Gelehrten, die ihn besuchten, mitgetheilt und also sehr spät allgemein bekannt. Dieses geschah meistens dadurch, daß die Zuhörer seine Vorlesungen nachschrieben, und Abschriften dieser Hefte in den meisten Ländern sehr theuer verkauft wurden. Dieser Umstand führte viele sonst sehr verdiente Gelehrte in Versuchung, sich aus diesen Handschriften Black's Entdeckungen zuzueignen, was auch einige Zeit hin-

*) Macquers chem. Wörterbuch, 1. Aufl. 2. Thl. S. 354. und 3. Thl. S. 77. u. f.

durch gelang*). Der Engländer Crawford hatte eine Menge sehr interessanter Versuche angestellt über die verschiedene specifische Wärme der Körper, und er glaubte durch diese Versuche ausgemittelt zu haben, daß die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der letztern vermindert werden sollte. Sie mußte dann eine größere oder geringere Menge Wärme losmachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen hatte**). Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, daß Stahls Lehre nicht auf das Queckſilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde und daß die Verkalkung des Queckſilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, dessen Gewicht zu dem des Queckſilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt***). Bayen's Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisier's auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er ließ Zinn in einem großen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, ließ er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und

*) Dr. Joseph Blacks Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, herausgegeben von Dr. Joh. Robinson. Uebersetzt von L. v. Crell. Hamb. 1804.

**) Adair Crawford's Experiments and Observations on animal heat etc. London 1788.

***) Rozier's Journal de Physique. 1774. p. 288. 295.

der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestlei in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und zeigte die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und des kohlensauren Gases. Er nannte das erste Aër mephiticus, das zweite Aër vitalis und das letzte Acidum aëreum. Im Jahr 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, daß Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so daß das Gefäß, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden ist, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllt. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, daß es sich mit Phlogiston verbunden hatte und in der Form von Licht und Wärme entwichen war, und er nahm an, daß die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas war, welches mit mehr Phlogiston Licht gab und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den gebrannten Körper zu wiegen vernachläßigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewiß der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, daß die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und daß der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug *). Im folgenden Jahr zeigte er, daß der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren war, weßwegen er ihn Oxygène (d. h. Säureerzeuger) nannte. Darnach verän-

*) Mémoire sur la Cambustion en général, par A. L. Lavoisier, in den Mém. de l'acad. de sciences de Paris. 1777. p. 592. u. f.

derte er nun die Benennungen: Feuerluft, Lebensluft in Gas Oxygène (Sauerstoffgas). Lavoisier's weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen Traité élémentaire de Chimie heraus, worin die neue Lehre in ihrem ganzen vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Durch diese veränderten und berichtigten Begriffe fing man an, das Bedürfniß einer besseren Nomenclatur lebhafter zu empfinden, wozu Bergmann schon einen guten Anfang gemacht hatte. Guyton de Morveau ersann deßwegen neue passende Namen für die meisten Körper und suchte so oft es möglich war mit dem Namen die Zusammensetzung des Körpers anzugeben. Einige unter Lavoisier's Landsleuten verbreiteten die neue Lehre mit einem bisweilen übermüthigen Ton, welcher ältere verdiente Chemiker nicht selten beleidigte. Sie schienen mit der neuen Nomenclatur die Arbeit aller andern gänzlich verdunkeln zu wollen, und durch die neue Benennung sich jede vorher gemachte Entdeckung anzueignen. Lavoisier's Lehre wurde deßwegen, aller seiner Klarheit und seiner überzeugenden Beweise ungeachtet, sehr langsam angenommen, und gewann nur spät den Beifall der älteren und angesehensten Chemiker. Lavoisier selbst trug die Chemie auf eine höchst interessante und deutliche Art vor, aber er beging in seinem Traité élémentaire den Fehler, die Verdienste seiner Vorgänger oft zu verschweigen, und schien durch die neuen Erklärungen ihre Entdeckungen zu seinen eigenen machen zu wollen. So z. B. vermißt man in der Lehre von dem Wärmestoff den Namen des verdienten Black's, obgleich dieser schon 20 Jahre vorher diesen Gegenstand bearbeitet hatte, und obgleich Lavoisier in seinen Briefen an Black den hohen Werth, den er auf Black's Verdienst setzte, nicht verschwieg. Ich führe dieses nicht in der Absicht an, um Lavoisier in ein weniger vortheilhaftes Licht zu stellen, sondern um die Ursache zu zeigen, welche mehrere Chemiker, besonders Engländer, bewog, Lavoisier, durch die ungereimtesten Beschuldigungen, alles

Verdienst zu rauben, indem sie ihn als einen Plagiator darstellten, welcher für Geld die Entdeckungen seiner ärmeren Landsleute an sich kaufte. Lavoisier's ächtes Verdienst zeigte sich nach seinem Tode auf eine ganz unverkennliche Art. Er starb am 8. Mai 1794, ein Opfer der Revolutionswuth. Während daß man in seinen Arbeiten ein unaufhörliches Streben nach neuen Wahrheiten, ein unwiderstehliches Verlangen, mit Bestimmtheit zu wissen, und einen das Ganze umfassenden Blick wahrnahm, verwandelte sich dieses, in den Schriften seiner Nachfolger, in ein sektisches, das Bestreben einer Sekte, alles nach der neuen Ansicht zu erklären, oft ohne Muth oder Vermögen dasjenige näher zu untersuchen, was nicht damit übereinstimmen zu wollen schien. Lavoisier's Theorie, die jetzt den Namen der antiphlogistischen Chemie erhielt, und die in den Händen ihres Urhebers so viel Licht über die chemischen Prozesse verbreitete, wurde von seinen Nachfolgern mit vielen Irrungen, mit unrichtig wahrgenommenen, aber in die Form der Theorie eingezwungenen Beobachtungen und mit einer Menge scheinbaren Erklärungen von Gegenständen, die wir noch nicht recht verstehen, eingeflochten, und dadurch wurde dem Leser ihrer Schriften eine Art theoretischer Ueberzeugung und Sicherheit beigebracht, die in der Wissenschaft selbst viel Unheil verursachte, und die bei der Anwendung der Chemie auf Künste und Gewerbe einen noch schädlichern Einfluß äußerte. Einer von den Umständen, weßwegen die Oxydationstheorie noch immer Gegner fand, war die Ungewißheit, wo der Lichtstoff bei der Verbrennung herkam. Einige schlugen dann einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den Lichtstoff als einen Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den Namen Brennbares, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbindet und als Feuer entweicht. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, daß das Phlogiston eine negative Schwere habe,

d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter machte, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurückläßt, wenn es wieder fortgeht. Wie man diese Erscheinungen nach den elektro-chemischen Ansichten erklärt, werde ich im dritten Theil auseinandersetzen.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Prozeß, welcher dabei Statt findet, ist dem der Oxydation sehr ähnlich. Ein mit Schwefel verbundenes Metall nennt man ein Schwefelmetall, oder ein geschwefeltes Metall. Ein Schwefelmetall hat, so wie ein Metalloxyd, die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des Metalles verloren, es unterscheidet sich aber von einem oxydirten Metall durch sein Vermögen, die Elektricität zu leiten.

Die Schwefelmetalle theilen sich nach den äußeren Charakteren in zwei Gattungen, von welchen die eine undurchsichtig ist und einen bestimmt metallischen Glanz hat, wodurch die metallische Natur sogleich in die Augen fällt, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei. Die andere im Gegentheil hat den Metallglanz nicht, und ist dabei gewöhnlich mehr oder weniger durchscheinend, wie z. B. Schwefelzink und Schwefelqueckfilber. Es geschieht bisweilen, daß ein Metall auf einer Schwefelungsstufe zu der erstern dieser Gattungen gehört, und auf einer andern zu der letztern, z. B. Schwefelzinn in Minimum und in Maximum. Man hat in der Mineralogie vorgeschlagen, die erste Klasse Kiese und die zweite Blenden zu nennen, weil das metallglänzende natürliche Schwefeleisen gewöhnlich Kies oder Schwefelkies genannt wird, hingegen das durchsichtige Schwefelzink den Namen von Blende erhalten hat. Diese Eintheilung ist aber nicht allgemein angenommen worden.

Die Metalle verbinden sich gewöhnlich mit dem Schwefel

unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und die Mischung zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird sie im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Theile Kupferfeile mit einem Theil gestossenen Schwefel vermischt in eine zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst, und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis daß der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefeldämpfen) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanz. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Produkt des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höheren Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, ein Schwefelmetall wird erzeugt und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringere Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raum erhitzt, glühen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblick der Verbindung sehr lebhaft. Wir sehen also, daß die Erscheinung des Feuers nicht der Oxydation allein zugehört, wie man zu Lavoisier's Zeiten meinte, sondern auch bei den Verbindungen des Schwefels, und wie wir es weiterhin sehen werden, des Phosphors und vieler anderen Körper Statt findet. Das Sauerstoffgas ist also nicht der einzige Körper, welcher die Erscheinung des Feuers bewirken kann, nicht das einzige verbrennende Prinzip, wie ich bei den elektro-chemischen Ansichten im dritten Theil ausführlicher zeigen werde.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direkt

verbinden, mit einigen aber läßt es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, daß man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflichte Säure, die in Gasform entweicht und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit einem schwefelsauren Salz. Mit einigen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickel, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionkali fällt, und es ist leicht auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trockenen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich den nämlichen Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich dies bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefäßen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektro-positiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis daß es damit so weit gesättigt ist, daß der Schwefel

in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne daß weder Schwefel noch Wasserstoff in Ueberschuß dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. In jedem Schwefelmetall ist das Metall mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als es Sauerstoff in der entsprechenden Oxydationsstufe aufnimmt. Dadurch kann man von der Zusammensetzung des Schwefelmetalls die des Oxyds berechnen und umgekehrt. Zuweilen läßt sich ein Schwefelmetall mit dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltner Fall.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein oxydirtes reducirt werden, wenn es mit einem andern Metall, welches eine größere Verwandtschaft zum Schwefel hat, gemischt und nachher erhitzt wird. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil dieses weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das Schwefelmetall wird gepulvert und nachher in der Luft gelinde geglüht, wobei es oft umgerührt wird. Man muß sich wohl hüten, daß es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, wird das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert. Die größte Menge des Schwefels entweicht dann als schweflichtsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, daß das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte, wir werden aber weiter unten sehen, daß gerade dieses der Fall ist,

wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber neuerdings mehrere derselben entdeckt und gezeigt, daß diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen läßt. Es werden Wasser und schwefelichte Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Verbindungen Oxysulphureta, Oxysulfuren. Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend seyn können.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor, es hält aber schwerer, diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: a) Man läßt in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metall verbindet. b) Glasige Phosphorsäure, oder sogar saure phosphorsaure Kalkerde wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver vermischt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt. c) Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das

Ge-

Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels ein geschmolzenes Klümpchen von Phosphormetall. Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, und daher, wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel Statt finden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit geringeren Verhältnissen auf. Wenige dieser Verbindungen sind mit Genauigkeit analysirt; die wir kennen, sind aber so zusammengesetzt, daß, wenn sie oxydirt werden, irgend ein basisches phosphorsaures Salz daraus entsteht. Daher kommt es, daß, wenn man ein neutrales phosphorsaures Metallsalz mit Kohle zu Phosphormetall reducirt, ein bedeutender Theil des Phosphors sich verflüchtigt. Darauf gründet sich die Bereitung des Phosphors aus phosphorsaurem Blei und Kohlenpulver. Einige Metalle verbinden sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung. Das Kalium brennt lebhaft, wenn es in Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird, und das Produkt dieser Verbrennung ist Phosphorkalium.

Metalle und Kohle.

Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen Kohle auf; aber die geringe Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern macht, daß sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metall verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen gar vernichtet er auch dieselbe. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, welche Gußeisen, Stahl und Graphit genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte

lange, daß der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionelle Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, daß solche Verbindungen wirklich statt finden, obgleich man sie nicht auf direktem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyanogens (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höheren Temperatur in Destillirgefäßen ausgesetzt werden, so geht der Stickstoff als Gas fort und das Kohlenmetall bleibt als schwarzes Pulver zurück. Außerdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockene Destillation Kohlenmetalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Wasserstoff.

Wir kennen bis jetzt nur die Verbindungen von vier Metallen mit dem Wasserstoff. Diese sind Kalium, Selenium, Arsenik und Tellur. Die beiden letzteren kann man theils in Gasform, theils in fester Form erhalten. Das Wasserstoffkalium erscheint nur in fester Form. Der Selenwasserstoff, so wie der Tellurwasserstoff, sind dem Schwefelwasserstoff vollkommen ähnlich und gehören zu den Wasserstoffsäuren, was mit dem Arsenikwasserstoff nicht der Fall ist. Man hat ebenfalls angegeben, daß bei der Reduction der Metalle aus sehr verdünnten Auflösungen, vermittelst der elektrischen Säule, Wasserstoffmetalle auf dem negativen Leiter erhalten werden sollten, was sich aber nicht bewährt hat.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen und bloße Zusammenschmelzungen oder sogenannte Legirungen.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen statt zu fin-

den, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrem Hervorbringen das von dem einen Metall überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine große Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen darstellen, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. (Doch leidet diese letztere Regel manche Ausnahme.) Daher geben Selenium, Arsenik, Antimon, Tellur ꝛc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und sogar mit Schwefelmetallen vermischt antreffen. Diese Verbindungen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle ꝛc. genannt, auf die Art, daß das elektronegative Metall immer vorangesetzt wird. Die meisten von diesen Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arsenikſaure, antimonsaure ꝛc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, daß die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das andere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Plättchen, mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine außerordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink, in dem Verhältniß, worin sie Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, daß ein Theil der Mischung herum-

geworfen wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen wir uns entweder der Krystallisationskraft der Verbindung, oder in einigen Fällen der größeren Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann in Ueberschuß zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Queckſilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem bloßen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermischt, und erstarren nachher zusammen. Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des schwerer schmelzbaren Metalles, abfließen lassen; diese Operation wird zuweilen im Großen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt. Wenn man solche Metalle zusammenschmelzt, welche bestimmte chemische Verbindungen bilden können, so entstehet immer eine solche Verbindung, und wenn das eine Metall in Ueberschuß zugesetzt war, so befindet sich die Verbindung mit diesem Ueberschuß vermischt oder zusammengeschmolzen. Daher kommt es, daß bei dem Zusammenschmelzen mehrerer Metalle das eigenthümliche Gewicht der Mischung dem der einzelnen Metalle nicht mehr entspricht, weil die chemische Verbindung, die dabei entsteht, gewöhnlich dichter wird. Daher ist es nicht möglich, aus dem eigenthümlichen Gewicht einer Metallmischung die relative Menge seiner Bestandtheile zu berechnen. Es ist dabei noch zu bemerken, daß die Metalle mehrere Verbindungsstufen bilden können, wovon jede seine eigene Abweichung in der spezifischen Schwere hervorbringen kann. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metallmischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine große Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand ange-

stellt. Sie fanden, daß folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Kupfer mit Zinn, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Queckſilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, daß bei folgenden Mischungen das Volumen durchs Zusammenschmelzen vergrößert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platina mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Queckſilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert. Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Metalle, woraus sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewandt. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muß dann in der vermehrten Verwandtschaft zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds sich mit dem andern zu verbinden entstehet. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei zündet sich an, und fährt nachher fort von selbst zu brennen, ungefähr wie ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Queckſilber giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Queckſilberoxyd.

Die Methoden, die Metalllegirungen zu zerlegen, und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei

jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Verbindungen der Metalloxyde mit Säuren und mit einander.

Metallsalze.

Dieselbe Neigung, welche die Metalle zeigen, sich mit einander zu verbinden, zeigen auch ihre Oxyde, und gewöhnlich, wiewohl nicht immer, findet man, daß die Oxyde vorzüglich in denjenigen Verhältnissen sich mit einander verbinden, worin ihre Radikale vorzugsweise Verbindung eingehen. Daher entsprechen gewöhnlich Schwefel-, Selen- und Arsenikmetalle den neutralen schwefelsauren, selensauren und arsenikfauren Metallsalzen, und überhaupt hängt das gegenseitige Verbindungsbestreben der Oxyde von dem der Radikale auf eine solche Weise ab, daß die Dazwischenkunft des Sauerstoffs nur dieses Bestreben vermehrt, und es thätiger macht durch die größere Auflöslichkeit der Oxyde, weil diese in flüssigem Zustande besser auf einander wirken können.

Um ein Metall durch Oxydirung zur Auflösung vorzubereiten, glüht man entweder das Metall in der Luft, oder mit Salpeter, oder man oxydirt auch das Metall auf Kosten des Sauerstoffs einer Säure oder des Wassers, womit diese verdünnt ist. Die Auflösung geschieht oft weit schneller, wenn das Metall vorher geglüht und langsam abgekühlt worden ist. Ein Metall, welches zum Sauerstoff eine größere Verwandtschaft als der Wasserstoff hat, wird in verdünnten Säuren mit Entwickelung vom Wasserstoffgas aufgelöst. Andere Metalle müssen in Salpetersäure aufgelöst werden. Platin und Gold werden nur in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Chromium, Tantal, Rhodium und Iridium können durch keine Säure auf dem nassen Wege oxydirt oder aufgelöst werden, sie oxydiren sich aber sehr leicht, wenn sie mit kaustischem Kali geglüht werden. Wenn solche Metalle, die von Schwefelsäure oder Salzsäure mit Wasserstoffgas-Ent-

bindung aufgelöst werden, mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommen, so wird die Säure größtentheils so zerlegt, daß Stickgas dabei entbunden wird. Ist die Säure aber sehr verdünnt, so entbindet sich entweder Stickstoffoxydul, oder ein Gemenge von diesem mit Wasserstoffgas. In allen gewöhnlicheren Fällen entwickeln die Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, Stickstoffoxydgas; ein einziges, Palladium, vermag die Säure nur zu salpetrichter Säure zu reduciren, und löst sich daher ohne alle Gasentbindung auf, bis daß die Flüssigkeit mit salpetrichter Säure gesättigt wird; sie zersetzt sich dann von selbst in Salpetersäure und in Stickstoffoxyd.

Im Allgemeinen, wenn ein Metall mehrere basische Oxyde hat, ist das niedrigste (das Oxydul) die stärkste Base, wie z. B. beim Mangan und beim Eisen. Bei einigen trifft aber der Fall ein, daß ihre Oxydule auf der Gränze zwischen Salzbasen und Suboxyden stehen, und bei allen diesen ist das Oxyd eine stärkere Basis als das Oxydul, wie z. B. beim Queckſilber, Kupfer und Gold. Dieser Umstand scheint mit den Proportionen in der Zusammensetzung dieser Oxyde in Verbindung zu stehen, worüber ich auf die Darstellung der atomistischen Theorie im dritten Theil hinweise, weil dieser Gegenstand hier nicht auseinandergesetzt werden kann.

Wenn man in die Auflösung eines neutralen Metallsalzes ein andres Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft als das aufgelöste hat, so wird dieses in metallischer Form ausgeschieden, indem das erstere sich auflöst. Die Auflösung bleibt dabei neutral, ohne daß Säure frei wird, und ohne daß sich mehr von dem zugesetzten Metalle oxydirt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist*). Die-

*) Dabei muß man jedoch berücksichtigen, daß wenn man den Versuch fortsetzt, bis daß der ganze Gehalt des auszufällenden Metalls ganz abgeschieden ist, ein elektrischer Prozeß zwischen dem gefällten und dem fällenden fortfährt, wodurch dieses nachher auf Kosten des Wassers oxydirt wird, sohne daß zu seiner Auflösung nothwendig Säure vorhanden ist.

ser Umstand hängt davon ab, daß jede Säure in der Menge von jeder Basis, die zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, dieselbe Quantität Sauerstoff aufnimmt, so daß in dem Metallsalze, welches zersetzt wird, die Säure und der Sauerstoff der Basis unverändert bleiben, während das metallische Radikal der Basis mit einem anderen vertauscht wird. Ich habe schon im ersten Theil ausführlich erwähnt, was wir unter Sättigungscapacität der Säuren verstehen, und ich werde hier bloß hinzufügen, daß wir uns oft dieser Capacität einer Säure bedienen, um den Sauerstoffgehalt eines Oxyds zu bestimmen, dessen Zusammensetzung, auf eine mehr direkte Weise bestimmt, denselben Grad von Genauigkeit nicht erreichen kann. So z. B. wenn wir den Sauerstoffgehalt in einem basischen Oxyde untersuchen wollen, bestimmen wir, wie viel von diesem Oxyde, z. B. 100 Theile Schwefelsäure, zu ihrer Sättigung brauchen; da die Sättigungscapacität dieser Säure 19, 96 ist, so muß die gefundene Menge des Oxyds eben diese Quantität Sauerstoff enthalten.

Beinahe alle auflösliche neutrale Metallsalze röthen die blaue Farbe des Lackmus. Es gilt daher hier von dem Begriffe, welchen wir den Ausdrücken Neutral und Neutralität beilegen, das nämliche, was ich schon im ersten Theil bei den Erdsalzen davon angeführt habe. Basische Metallsalze sind selten in Wasser auflöslich, wenn sie es aber sind, so bringen sie alkalische Reactionen hervor, wie z. B. die des Bleioxyds.

Die basischen Metalloxyde verbinden sich sehr oft mit den Alkalien, mit den Erden und mit einander, und da die so verbundenen Körper, jeder für sich, gegen Säuren sich wie Basen verhalten, so verhält sich doch in dieser Verbindung das eine wie Basis und das andere wie Säure.

Die Metalloxyde verbinden sich auch mit dem Wasser, und geben, ebenso wie die Alkalien und Erden, eigene Hydrate. Diese sind jedoch weniger beständig, und werden leicht

von einer wenig erhöhten Temperatur zerlegt. Einige geben sogar ihr Wasser ab, wenn sie unter Wasser bis zum Kochpunkt desselben erhitzt werden, z. B. die Hydrate des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds. Die Hydrate der Metalloxyde haben oft eine andere Farbe als das Oxyd selbst: so sind die Hydrate des Zinnoxyduls und des Eisenoxyduls weiß, da diese Oxydule schwarz sind; das Hydrat des Kupferoxyds ist lazurblau, und das Oxyd ist schwarz. Einige Chemiker haben geglaubt, daß diese Hydrate mit Säuren zu Salzen verbunden werden können, ungefähr so, als wenn das Hydrat eine einzige Base wäre. Dieses ist nicht richtig. Die Hydrate sind wie Salze zu betrachten, worin das Wasser die Säure ist, die aber von jeder andern Säure verjagt wird, und das in den neutralen Salzen enthaltene Wasser ist, was wir eigentlich Krystallwasser nennen, ohne daß ein Theil davon mehr der Basis angehört, als ein anderer.

Mit sehr vielen vegetabilischen und thierischen Stoffen können sich die Metalloxyde auf mehrerlei Art verbinden. Solche Verbindungen gehören aber ganz und gar in die organische Chemie.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit einander, der Seelenmetalle, der Arsenikmetalle u. s. f.

Die Schwefelmetalle können sich, gerade so wie die Metalloxyde, mit einander verbinden. Diese Verbindungen finden hauptsächlich zwischen geschwefelten elektro-negativen und geschwefelten elektropositiven Metallen statt; sie stellen Körper dar, die man einigermaßen mit den Salzen vergleichen kann, und von denen einige sogar in Wasser auflöslich sind, und können daraus in Krystallform erhalten werden. Die Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung des basischen Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen.

Die höheren Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle besitzen dieses Vermögen nicht, und verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Superoxyde; sie verbinden sich mit keinem anderen Schwefelmetall, können aber ihren Schwefelüberschuß an andere Metalle absetzen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der der Metallsäuren proportionell ist, verbinden sich, nach Art der Säuren, mit den elektropositiven Schwefelmetallen, auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, daß, wenn der Schwefel gegen gleich viele Partikeln Sauerstoff ausgetauscht werden sollte, irgend eins von den Salzen entsteht, welche die nämlichen Radikale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können.

Die elektronegativen Schwefelmetalle, von welchen man durch Erfahrung kennt, daß sie diese Art von Verbindungen eingehen können, sind die des Seleniums, des Arseniks, des Wolframs, des Molybdäns, des Antimons, des Tellurs, des Zinns und des Goldes, wozu noch die des Platins und des Rhodiums kommen. Von geschwefeltem Chrom, Titan und Tantal kennt man noch dergleichen Verbindungen nicht. Auch der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht wie die elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde von diesen Verbindungen beim Schwefelkalium ein mehreres anführen, und ohnehin bei jedem Schwefelmetall, was wir von seinen Verbindungen mit andern wissen, erwähnen.

So wie elektropositive Oxyde sich zuweilen mit einander verbinden, so vereinigen sich auch bisweilen elektropositive Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, und die Natur stellt davon im Mineralreich eine ziemlich große Anzahl in Krystallform dar. Sie sind größtentheils so zusammengesetzt, daß, wenn sie oxydirt werden, ein schwefelsaures Doppelsalz davon entsteht. Sie entsprechen Doppelsalzen von zwei Basen mit einer Säure. Sehr selten kommen deren drei, auf

eine solche Weise verbunden, vor, daß sie für eine einzige und wirkliche chemische Verbindung angesehen werden können.

Was ich hier von Schwefelmetallen gesagt habe, ist auch, und im nämlichen Grade, für Selenmetalle geltend. Es kann auch für Arsenik-, Antimon-, Tellur- ꝛc. Metalle gelten, obschon, je weiter diese elektronegativen Körper von dem negativen Ende der elektrischen Reihe entfernt sind (d. h. je weniger deutlich ihre sauren Eigenschaften ausgedrückt sind), desto schwächer die Verwandtschaften, wodurch ihre Verbindungen bedingt werden, sind, und desto seltner sie von der Natur oder der Kunst hervorgebracht vorkommen.

Es giebt noch, obgleich nur selten, Fälle, wo ein elektropositives Metall mit zwei elektronegativen Grundstoffen verbunden ist. So z. B. verbinden sich zuweilen einige Schwefelmetalle mit der niedrigsten Oxydationsstufe des nämlichen Metalls, und so verbindet sich ein Schwefelmetall mit der Arsenikverbindung des nämlichen Metalls. Diese Verbindungen entsprechen, unter den oxydirten Körpern, Doppelsalzen von einer Basis mit zwei Säuren.

Wenn man auf die obgedachte Weise die Verbindungen brennbarer Körper mit einander betrachtet, so findet man die größte Analogie mit denen der oxydirten Körper, und die ganzen Reihen ordnen sich in einen systematischen Zusammenhang, wo jede Verbindung ihren bestimmten Platz bekommt, und wo die Existenz der noch nicht entdeckten oder nicht untersuchten Verbindungen von der Theorie im voraus gesehen und ihre Zusammensetzung bestimmt werden kann *).

*) Es wird daraus mit der Zeit die Kenntniß einer großen Reihe von bis jetzt ganz vernachläßigten und unbekannten Körpern entstehen, welche die Darstellung einer wissenschaftlichen und consequenten Nomenclatur nöthig machen. Nur muß man damit nicht allzusehr eilen, denn wenn man die Principien dazu aufzustellen suchte, noch ehe alles, was dabei in Betrachtung kommen sollte, bekannt ist, so würde man etwas eben so unvollkom-

Das Vorkommen der Metalle in der Natur, die Art, sie aus ihren Erzen auszuziehen und den Gehalt an Metall in den Erzen zu prüfen.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltner in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Prozesse rein und in metallischer Form erhalten. Das hauptsächlichste ist dabei folgendes: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, muß die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen, und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Ge-

---

menes leisten, als die Nomenclatur der oxydirten Verbindungen durch die späteren Entdeckungen jetzt geworden ist.

steins abspühlt, wobei das schwerere Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne großen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens, unter der Schlacke, sich ansammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, daß man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei größtentheils als schweflichte und arsenichte Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man muß bei der Röstung eine allmählig verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen muß die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigenen dazu gebauten Oefen reducirt. Auf diesen wird es, mit sogenannten Flüssen vermischt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anklebenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in großer Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man Schlacke nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer großen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Me-

tallen, sogar auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, daß man Schlacke und Metall, jedes für sich, auslassen kann, in dem Maaße, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metall abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier erörterten Prozesse nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Großen auszumitteln, wird Probierkunst genannt. Man theilt sie in Probieren auf trockenem und auf nassem Wege ein. Letztere, die eigentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probieren auf trockenem Wege ist weniger genau, aber doch ein zum Endzweck hinlänglicher Prozeß, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Großen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hiezu nach den äußeren Merkmahlen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstoßen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäß abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne daß Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann

das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Fluß, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Fluß bedient man sich am liebsten eines kohlenhaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und detonirt werden. Dieser wird schwarzer Fluß genannt, und gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um ihn leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, daß ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Fluß nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Fluß gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, daß man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth getheilt, wobei das Centnergewicht $\frac{1}{4}$ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie außer Acht gelassen werden muß, ist, dasselbe Erz zwei Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls muß die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

Sind die Metalle einfach?

Es bleibt noch die Frage übrig: sind die Metalle einfach, oder sind sie zusammengesetzt? Die gegenwärtige Lage unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage; und wir können darüber nur Vermuthungen aufstellen. Die Metallisirung des Ammoniaks, durch die Einwirkung der Elektricität, scheint anzudeuten, daß ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schließt. Die Umstände, welche die Einfachheit der anderen Metalle zweifelhaft machen, sind ihr vermeintliches

Hervorbringen in der organischen Natur aus Materialien, worin sie, soviel wir bisher haben erfahren können, nicht enthalten sind.

Mehrere Naturforscher, z. B. Schrader, Braconnot, Greiff, haben Samen, z. B. von Kresse, in verschiedene Pulver, in Schwefelblumen, reine Kieselerde, Bleioxyd, Bleischrot u. m. a., deren Zusammensetzung wir als richtig bekannt ansehen, gesäet. Die keimenden Samen wurden mit destillirtem Wasser begossen; die Pflanzen kamen fort, und als sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten wurden, sammelte man eine größere Menge des Gewächses, welches getrocknet und zu Asche verbrannt wurde. Aus einer einzigen Drachme dieser Samen entstanden Gewächse, bei deren Verbrennung mehrere Drachmen Asche zurückblieben. Diese Asche enthielt die nämlichen alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, die man in der Asche derselben Pflanze findet, wenn sie auf dem freien Felde wächst; z. B. Kieselerde, Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich, weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als daß sie, während des Vegetationsprozesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als könnte man dadurch Anlaß zu der Vermuthung bekommen, daß die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden sind. Ich muß jedoch erinnern, daß wir diese Veranlassungen zu einer Vermuthung, nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

I. Die Radikale der Alkalien und der Erden.

1. Kalium (Potassium).

Humphry Davy, dessen große Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit anzuführen gehabt habe, entdeckte am Ende des Jahres 1807, daß wenn geglühetes Kalihydrat, mit ein wenig Wasser angefeuchtet, auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule steht, deren Platten einen Diameter von 4 bis 5 Zoll oder darüber haben, und vom negativen Pol ein Platindrath zum Kali geleitet wird, so sieht man um die Spitze dieses Draths eine Menge kleiner, queckfilberähnlicher Metallkugeln sich bilden, welche sich bisweilen anzünden und verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind die metallische Grundlage des Kalis, Kalium.

Leichter und in größerer Menge wird dieses auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Queckfilber als negativen Leiter anwendet, und es mit einer sehr concentrirten Lauge von caustischem Kali übergießt, worin einige Stücke noch unaufgelöstes Alkali sich befinden. Die chemische Verwandtschaft des Queckfilbers zu Kalium, wirkt hiebei so kräftig, daß das letztere abgeschieden wird, sogar durch Säulen von 20 Paar Platten, die nur 1½ Zoll im Durchmesser haben. Das Queckfilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende metallische Krystalle, die cubisch zu seyn scheinen, und welche eine chemische Verbindung von Queckfilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muß von Platin oder Gold seyn, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daß das Radikal des Kalis nicht rein erhalten wird, sondern in einem Zustande von Amalgama, welches außerdem, wenn es fest ist, eine sehr geringe Menge Kalium gegen das Queckfilber enthält.

Man erhält die größte Menge Kalium, ohne Einwirkung der Elektricität, wenn man Kalihydrat in starker Weißglühhitze mit Eisenfeilen zusammenschmilzt. Diese Methode ist von den französischen Chemikern Gay-Lussac und Thénard entdeckt. Die Operation geschieht in einem Flintenlaufe, welchen man in der Form eines S gebogen hat, oder noch besser, wie ein Z mit sehr stumpfen Winkeln, so daß die Winkel so groß wie 1½ rechte Winkel sind. Der Flintenlauf wird inwendig rein gemacht, und vom Oxyd befreit; das Stück, das sich zwischen den beiden Winkeln befindet, wird mit feinen, zerriebenen Drehspähnen von reinem Eisen, oder mit spiralförmig gewundenen, ½ Zoll langen Stücken abgeschnittenen Eisendraths gefüllt, und der Flintenlauf mit einem guten, feuerfesten Beschlage sorgfältig umgeben. Das Stück der oberen Krümmung ist 3 Zoll lang, und das untere ist so angepaßt, daß es ungefähr 2 Zoll aus dem Feuerheerd hervorragt. In das obere Ende legt man reines, von Kohlensäure befreites Kalihydrat, welches vorher in einem silbernen Tiegel bei Rothglühhitze ist geschmolzen worden. Die Oeffnung wird mit einer langen, heruntergebogenen gläsernen Röhre, welche in ein Gefäß mit Queckfilber heruntergeht, luftdicht verschlossen. Der Flintenlauf wird dann in einen passenden Ofen oder in eine Esse so eingesetzt, daß die Stücke bei der oberen und unteren Biegung eine Neigung von einigen Graden haben, und so, daß das Kali im oberen Ende bei Anfang der Operation kalt gehalten werden kann, wobei das untere Stück 2 Zoll aus dem Ofen hervorragt. Nachher wird vor diesem Ende eine tubulirte Vorlage von Glas oder ein Cylinder von Kupfer angekittet, welcher während der Operation durch Eis und Schnee kalt gehalten wird, und von welchem eine gläserne Röhre in Queckfilber oder in Baumöhl herunter geleitet wird. Nachdem dieses geschehen ist, macht man Feuer um den Flintenlauf, und die Hitze wird durch einen Blasebalg zum stärksten Weißglühen vermehrt. Man legt dann Feuer unter das obere Stück des

Flintenlaufs, damit das Kali aufs weißglühende Eisen langsam herunterschmelzen kann, wobei dieses auf Kosten des Kalis oxydirt wird und einen großen Theil des Alkalis reducirt. Es bildet sich dabei eine große Menge eines trüben Wasserstoffgases, welches durch die Röhre entweicht und bisweilen so viele Dämpfe von Kalium enthält, daß es sich in der Luft anzündet. Dieses Wasserstoffgas rührt vom Wasser des Kalihydrats her. Je langsamer das Kali aufs Eisen herunterfließt, je vollständiger geschieht die Reduction. Man hat deßwegen die Veränderung am Apparat gemacht, daß bei der oberen Biegung eine andere eiserne Röhre eingeschliffen ist, deren gegen den Flintenlauf gewandte Oeffnung ganz fein ist, damit, wenn auch das Kali sehr schnell schmelzen sollte, es doch langsam und nur tropfenweise herunter fließe. Im unteren Ende des Flintenlaufs sammelt sich das Kalium, wovon ein großer Theil sich in der Vorlage condensirt. Dieses letztere ist das reinste; das in dem Flintenlauf zurückbleibende enthält gewöhnlich etwas Eisen. Weil der Flintenlauf durch das sich sammelnde und erstarrte Metall verstopft werden könnte, so muß die Sicherheitsröhre bei der oberen Oeffnung des Flintenlaufs angebracht seyn, wodurch man das Zerspringen des Flintenlaufs durch sich entwickelnde Gasarten, die keinen Ausweg finden können, nicht zu befürchten hat. Sobald die Gasentwickelung aufhört, ist die Operation beendigt; man muß dann, wenn es möglich ist, auf einige Augenblicke die Hitze vermehren, um den letzten Antheil Kalium zu verjagen, der den Eisenspähnen hartnäckig anhängt. Ist der Beschlag nicht gut gewesen, und fällt dieser ab, so schmilzt der Flintenlauf, und die Operation mißlingt. — Nach der Abkühlung des Apparats wird das untere, aus dem Ofen hervorragende Stück des Flintenlaufs abgesägt, und das Kalium wird behutsam weggenommen. Man reinigt es durch Schmelzen in destillirtem Petroleum, in einer trockenen gläsernen Röhre, worin es durch einen passenden, reinen Stempel von Eisen, welcher mit der Röhre

beinahe gleichen Diameter hat, zusammengepreßt wird. Zu 2½ Theilen Eisenspähnen, nimmt man 1¾ Theile geschmolzenes Kali. Man erhält gewöhnlich eine reichere Ausbeute von Metall, wenn man sich weiter Flintenläufe bedient, als wenn schmälere angewandt werden.

Folgendes ist die Erklärung dieser Operation: Sobald das Kalihydrat aufs Eisen fällt, wird ein Theil des Kalis mit dem ganzen Wassergehalt zugleich zersetzt, und das entweichende flüchtige Kalium kann nicht mehr der zerlegenden Kraft des Eisens entgegenwirken. Das neugebildete Eisenoxydul verbindet sich mit dem anderen Theile des Kalis zu einem Körper, auf welchen das Eisen keine Wirkung mehr hat, und worin das Eisenoxydul die Stelle des entwichenen Wassers vertritt. Dadurch erhält man bei dieser Operation nicht so viel Kalium, als man Recht hätte, vom Metallgehalt des Kalis zu erwarten. Wenn das Kali zu diesem Versuche nicht so wasserfrei ist, als es werden kann, so wird die zur Sättigung des Kalis gehörige Menge Eisen auf Kosten des Wassers oxydirt, und es kann keine Reduction vor sich gehen.

Noch eine andere Methode ist vom Franzosen Curaudeau erfunden. Man legt in einen Pistolenlauf gewöhnliches basisches kohlensaures Kali, mit Kohlenpulver und ein wenig Oehl vermischt, oder das kohlenhaltige Alkali, welches beim Verbrennen von Weinstein erhalten wird, beschlägt den Pistolenlauf und erhitzt ihn in einer Schmiedeesse, bis sich keine blaue Flamme in der Oeffnung zeigt, wenn ein angezündetes Hölzchen dahin geführt wird. Man vermehrt dann die Hitze bis zum völligen Weißglühen. Man führt nun polirte Eisencylinder, welche beinahe den ganzen Pistolenlauf ausfüllen, in denselben bis zum Abstande von ein Paar Linien vom Alkali; diese werden nach einigen Augenblicken herausgezogen, und man findet darauf condensirtes Kalium. Es wird in ein Gefäß mit destillirtem Petroleum behutsam hineingeschabt, worin es nachher zusammengeschmolzen wird. Das auf diese Art

erhaltene Kalium ist an Quantität sehr geringe, und enthält Kohle; aber die Operation ist leichter zu bewerkstelligen als die vorhergehende. Die Kohle im Alkali reducirt zuerst die Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das rückständige der Kohle reducirt bei einer erhöhten Hitze das jetzt caustische Kali zu Kalium. Ist der Flintenlauf offen, so verbrennt dieses über der Masse zu Kali; aber wenn der kalte Eisencylinder eingeführt wird, werden die Dämpfe abgekühlt und auf diesem im metallischen Zustande condensirt, bis daß er heiß zu werden anfängt, in welchem Falle man ihn gegen einen andern vertauschen muß.

Kalium ähnelt, dem Ansehen nach, dem Queckſilber. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es mehr flüssig und bei + 55° völlig fließend, und mehrere kleine Kugeln gehen in eine zusammen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber; beim Gefrierpunkt ist es spröde und hat einen krystallinischen Bruch. Bei einer Temperatur, die dem Rothglühen nahe kommt, wird es verflüchtigt und condensirt sich wieder unverändert im Wasserstoffgas und Stickstoffgas. Sein eigenthümliches Gewicht, in seiner reinsten Form, ist bei + 15° = 0,865.

In der Luft wird Kalium allmählig ohne Flamme oxydirt, und in Kali umgewandelt. Wird es in einer zu seiner Verflüchtigung hinreichenden Temperatur erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit äußerst heftigem Feuer. Es wird auch vom elektrischen Funken angezündet. Es hat von allen bekannten Körpern die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wir kennen drei Oxydations-Stufen des Kaliums.

1) Das Suboxyd wird gebildet, wenn Kalium mit nicht hinreichendem Zufluß von Sauerstoff verbrennt, oder wenn Kalium und Kali, bei einer Temperatur, die nicht + 200° übersteigt, zusammengeschmolzen werden. Deshalb wird Glas, bei einer höheren Temperatur, von Kalium aufgelöst, und damit zu einem gemischten Oxydul von Kalium und Silicium

verwandelt. Das Suboxyd ist grauroth, während es noch warm ist; aber es wird nach der Abkühlung grau. Bis zum Glühen in der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt; und mit Wasser angefeuchtet, wird es in Alkali verändert. Erhitzt man es in luftleeren Gefäßen von Platin oder Eisen bis zum Weißglühen, so erhält man Kalium, welches verflüchtigt wird, und Kali, welches im Gefäß zurückbleibt. Man hat Ursach zu vermuthen, daß das Kalium im Oxydul die halbe Quantität des sich im Kali befindlichen Sauerstoffs aufnimmt.

2) Das Alkali, Kali, entsteht, wenn Kalium mit der nöthigen Quantität Sauerstoff in der Luft verbrennt, wobei es eine weiße, solide Masse bildet, die wasserfreies Kali ist, welches, so viel wir bisher wissen, auf keine andere Art erhalten werden kann. Es schmilzt im Glühen. Es verbindet sich mit Wasser mit der äußersten Heftigkeit, und wenn sie in richtigen Verhältnissen mit einander zusammenkommen, geräth die Masse in Glühung. Wenn die Luft, worin Kalium oxydirt wird, feucht ist, oder wenn das Metall vom Wasser berührt wird, bildet sich Kalihydrat. Wenn Kalium vom Wasser befeuchtet wird, entzündet es sich mit Heftigkeit; dieses geschieht ebenfalls, wenn es auf Eis gelegt wird. Legt man es auf Wasser, so wird es unaufhörlich unter einem zischenden Verbrennen umhergeführt, bis alles verzehrt ist.

3) Das Superoxyd wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenen salzsauren Kali's, oder auf einer Scheibe von Silber verbraunt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt wird, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt werden würde. Nach Davy wird das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, obgleich man es nicht auf diese Weise so rein erhält; denn ein Ueberschuß von Kalium macht es kalihaltig, und Salpeter giebt einen Hinterhalt von Stickstofoxyd. Das Kalium-Superoxyd ist gelb von Farbe; es schmilzt im

Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit größerer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, bis sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt, und viel Wasser gebildet. Schweflichte Säure und Stickstofforydul, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, verjagt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd; es entwickelt Sauerstoffgas, und das Kalihydrat wird in Wasser aufgelöst. Es bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff in der Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, daß das Kalihydrat nach strengem Schmelzen oft mit starkem Aufbrausen in Wasser aufgelöst wird; das Entweichende ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oehle übergossen, giebt das Superoxyd eine weiße, pflasterähnliche Masse. Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf.

Kalium hat zum Sauerstoff eine so wirksame Verwandtschaft, daß es schwer aufbewahrt werden kann, ohne zersetzt zu werden. Es reducirt bei einer erhöhten Temperatur alle bekannten Körper, außer dem Superoxydul der Salzsäure, welches auch der Meinung, daß dieses ein einfacher Körper sey, viele Unterstützung giebt. Die gewöhnliche Art, Kalium zu verwahren, ist, es in Flaschen mit destillirtem Petroleum einzulegen. Es dürfte vielleicht am besten seyn, es in kleinen gläsernen Kugeln zu verwahren, die sich in einer feinen Spitze schließen und welche auf die Art mit Wasserstoffgas angefüllt werden, daß die Luft durch Hitze ausgejagt wird, damit die Kugel sich während des Abkühlens mit Wasserstoffgas anfüllen möchte, welches nachher wieder durch Hitze vertrieben wird, worauf man die offene Spitze geschmolzenes Kalium einsaugen

läßt. Wenn die Kugel nichts mehr einsaugt, wird die Spitze zugeblasen. — Diese Kugeln haben den Vortheil, daß keine Oxydation darin statt finden kann, welche immer, obgleich langsam, im Petroleum geschieht, und daß man für jedes einzelne Experiment, welches gemacht werden soll, eine Kugel anwenden kann, ohne daß die übrigen Quantitäten durch den Zutritt der atmosphärischen Luft leiden können, was nothwendig geschehen muß, wenn man eine größere Quantität in einem einzigen Gefäße aufbewahrt. Die Verwahrung in Petroleum hat die Unbequemlichkeit, daß es schwer hält, das Kalium vom Oehl zu befreien. Das Metall hält sich aber sehr gut darin. Ich habe Stücke, die seit 8 Jahren darin liegen. Das Oehl verdickt sich und macht mit dem Kali, welches vom Sauerstoff der Luft (wenn die Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet wird) sich bildet, eine braune, seifenartige Masse, die das Metall umgiebt.

Kalium verdampft, ehe es zu kochen anfängt. Wenn es zum Kochen gekommen ist, sieht man die Gefäße mit einer grünlichen Gasart angefüllt, wobei das Metall überdestillirt. Wird es in Wasserstoffgas erhitzt, so nimmt dieses an Volumen ab, das Gas erhält die Eigenschaft, sich in der Luft zu entzünden, so lange es noch warm ist; aber nach der Abkühlung hat sich wieder Kalium condensirt, und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht mit dem Wasserstoffgas chemisch verbunden zu seyn, wie verschiedene Chemiker zu glauben scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, daß Kalium, bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, welche nicht bis zur Glühhitze gehen darf, Wasserstoffgas absorbirt und sich dann in eine graue, pulverförmige Masse verwandelt, welche, wenn sie mit Queckſilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen läßt, während das Kalium amalgamirt wird, und welche, in Wasser oxydirt, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas giebt als Kalium, das keinen Wasserstoff absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in der Luft als in Sauerstoffgas,

sogar bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Sementini behauptet, daß das Wasserstoffgas, welches bei der Bereitung von Kalium erhalten wird, Kalium enthalten soll, auch nachdem sich das Metall nach einigen Stunden abgesetzt hat. Dieses Gas soll, wenn es verbrannt wird, ein alkalisches Wasser geben.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Das Schwefelkalium wurde ehemals Hepar sulphuris genannt, und man sah es als eine Verbinduug von Kali mit Schwefel an. Das Schwefelkalium löst sich in allen Stufen von Schwefelung leicht in Wasser auf. Berthollet zeigte zuerst, daß diese Auflösung schwefelsaures Kali enthält, und glaubte, daß das geschmolzene, nach der damaligen Meinung geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt wird, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydirt, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bildet. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich eine Mischung von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali seyn, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817 die Vermuthung äußerte, daß, bei der Bildung von Hepar, der Schwefel einen Theil des Kalis reducirt, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbindet. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden worden.

Das Schwefelkalium kann auf mehrere Arten hervorgebracht werden, und jede Methode kann eine eigene Schwefelungsstufe hervorbringen. — Wenn man Kalium mit Schwefel zusammenschmilzt, so entsteht eine große Hitze, und je nach-

dem diese intensiv geworden ist, hat man in der Verbindung weniger Schwefel, weil in dieser hohen Temperatur nur die niedrigste Schwefelungsstufe sich halten zu können scheint. — Das Kalium kann sich nach sehr vielen Verhältnissen mit dem Schwefel verbinden. Man kennt deren sieben. Da wir für so viele Schwefelungsstufen keine bestimmte Nomenclatur besitzen, muß ich sie als erstes, zweites ꝛc. Schwefelkalium von einander unterscheiden.

Erstes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, wenn schwefelsaures Kali in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen läßt, gelinde geglüht wird. Es entbindet sich Wasser, das Salz wird erst roth, und fließt dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, ist sowohl die Säure als das Kali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkle, zinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Haut von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Man sieht daraus, daß die Selbstentzündlichkeit des Hombergischen Pyrophors nicht, wie man sonst geglaubt hat, dem Schwefelkalium zugeschrieben werden kann. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und zerfließt zu einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser wird es ohne Farbe aufgelöst. Von den Säuren wird es sowohl in fester, als in flüssiger Form zerlegt, indem Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, ohne daß Schwefel dabei überschüssig zurückbleibt. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers und der Säure, und der dabei frei gewordene Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man selten dieses Schwefelkalium von einer so vollkommenen Reinheit, daß nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden werden, weil bei seiner Bereitung ein Theil des Kalis sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen

anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung dieses so zubereiteten Schwefelkaliums, enthält keine Spur von Schwefelsäure, und giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure sowohl als dem des Kalis entspricht, wodurch klar wird, daß es kein geschwefeltes Kali ist, und daß die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundenen Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem größten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde davon unten ein Mehreres erwähnen.

Zweites Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Hidrothionkali, in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis daß die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im Vacuo zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Hydrothionsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine geistige Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässerigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Drittes Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 Theile gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäße bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles Kochen durch das Austreiben des kohlensauren Gases aufgehört hat und die Masse nun ruhig fließt. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis zu Schwefelsäure, welche genau

hinlänglich ist, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kalis zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit Kali auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so daß sich dieses sowohl mit kohlensaurem als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läßt. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weißglühen, so geräth sie wieder um ins Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kali, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, daß gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und wenn man den Versuch in metallenen Gefäßen anstellen sollte, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. — Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird, wie ich unten zeigen werde. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel wie im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional.

Viertes Schwefelkalium. Dieses wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als noch etwas Wasser durch die gegenseitige Wirkung des Gases und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer sehr angenehmen weinrothen Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Während seiner

Bildung wird immer Schwefel zugleich mit dem Wasser abgesetzt, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Es ist daher klar, daß diese Verbindung eine bestimmte seyn muß, weil sonst aller Schwefel des zersetzten Gases sich wohl mit dem Kalium verbinden würde. Ob dieses Schwefelkalium aber eine selbstständige Schwefelungsstufe sey, oder eine Verbindung von zwei verschiedenen, z. B. vom ersten und fünften, in einem solchen Verhältniß, daß dieses 10mal so viel Schwefel als jenes enthält (wir werden auch dergleichen bei anderen Metallen kennen lernen), muß ich ganz dahin gestellt seyn lassen.

Fünftes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali so lange leitet, bis kein kohlensaures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagen des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis daß alles damit gemischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeußeren der gewöhnlichen Hepar, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste.

Sechstes Schwefelkalium. Es wird erhalten, wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemischt, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde geglüht wird, so lange als noch etwas Schwefel davon abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das erste. Uebrigens gilt davon, was ich schon vom vierten gesagt habe, daß es eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen seyn kann.

Siebentes Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile basisches kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung braucht nur die Hitze des schmelzenden Schwefels. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt,

überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel in Ueberschuß zu, so wird dieser nach beendigter Verbindung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt das gewöhnliche Hepar sulphuris dar. 100 Theile reines basisches kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäßen zu schmelzen, bis daß der Ueberschuß von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung läßt sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen läßt, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name Hepar, der Leber bedeutet. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiß gefärbt, indem es durch Oxydirung, wie ich unten zeigen werde, zerlegt wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff und scheiden einen weißen Schwefel (sulphur praecipitatum) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefelkalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Salzsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich der öhlähnliche, im Maximum geschwefelte Wasserstoff, dessen ich schon im ersten Theil gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem

Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuß von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzeneimittel angewandt.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen der Schwefel sich wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$, und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unbekannt.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, indem der Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbindet, und auf diese Weise sich in Verbindung mit dem Kali erhält. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren im ersten Theil angeführt, daß unsere Erfahruug nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt im Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Fall müßten wir wohl annehmen, daß es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren giebt, wie das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, sollte dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff, zusammengesetzt wären. Alle dergleichen verwickelte Erklärungen vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne alle Veränderung annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, daß das

Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, daß sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Das Schwefelkalium kann auch durch Einwirkung von Kalihydrat, und durch Schmelzen oder Kochen mit Schwefel, hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmelzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weißen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuß von Kali größer oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, daß hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und daß der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser zersetzt hat; denn wäre hier ein schwefelwasserstoffsaures Kali entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farbenlos. Das auf der Oberfläche der geschmolzenen Mischung schwimmende Salz ist unterschwefelichtsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, daß ein schwefelichtsaures Salz bei der Bildung von Schwefelkalium nie entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer caustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun eine Mischung von unterschwefelichtsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali, nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe, aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel,

als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man Schwefelkalium im Maximum (das siebente); $\frac{3}{4}$ des Kalis sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{4}$ davon hat sich mit einer Menge unterschwefelichter Säure verbunden, die 3mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in ein flaches Gefäß ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluß der Luft, die einen Theil des Kaliums in unterschwefelichtsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäße, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluß der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu seyn.

Das Schwefelkalium im Maximum, ist im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung mit Wasser gemischt, trübt sich und läßt Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydiren sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefelichtsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Die erste Schwefelungsstufe erhält sich dabei ungetrübt, aber alle die anderen lassen den überschüssigen Schwefel fallen. So lange die Auflösung noch eine gelbe Farbe hat, bildet sich nur unterschwefelichtsaures Kali; in dem Augenblick aber, wo der Schwefel ausgefällt ist, oxydirt sich das unterschwefelichtsaure Kali zu schwefelichtsaurem, und dieses wiederum zu schwefelsaurem Kali, wobei die Flüssigkeit sich immer neutral erhält, weil in allen diesen drei neutralen Salzen das relative Verhältniß des Schwefels zum Kalium unveränderlich ist. — Eine Auflösung

von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschwefelichtsaures Kali in weißen Krystallen ab, bis daß endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so angeschwängert ist, daß er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Verbindungen des ersten Schwefelkaliums mit geschwefelten elektronegativen Körpern. Ich habe schon vorher angeführt, daß die ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle sich mit den geschwefelten elektronegativen Stoffen verbinden, indem jene sich gegen diese wie oxydirte Basen gegen Sauerstoffsäuren verhalten. Das Schwefelkalium übertrifft alle andere elektropositive Schwefelmetalle, sowohl in Verwandtschaft als in der größeren Zahl von in Wasser auflöslichen Verbindungen, die es hervorbringt. Es giebt folgende Methoden, diese Verbindungen hervorzubringen: a) Das erste Schwefelkalium wird in Wasser aufgelöst und mit dem elektronegativen Schwefelmetall digerirt, welches gewöhnlich in sehr kurzer Zeit aufgelöst wird. b) Die Verbindung des ersten Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff (das sogenannte Hydrothionkali), wovon unten die Rede seyn soll, wird mit dem Schwefelmetall in Berührung gebracht. Schwefelwasserstoffgas wird zuweilen mit der größten Heftigkeit entbunden, und das elektronegative Schwefelmetall nimmt die Stelle des Schwefelwasserstoffs ein. c) Auflösung des elektronegativen Schwefelmetalls in kaustischer Kalilauge, wobei sich das elektropositive Radikal auf Kosten eines Theiles des Kali's oxydirt, indem das hergestellte Kalium sich mit dem Schwefel verbindet und das so dargestellte Schwefelkalium sich mit einer unzersetzten Quantität des elektronegativen Schwefelmetalls verbindet. So z. B. wenn Schwefelzinn im Maximum von kau-

stischem Kali aufgelöst wird, so oxydirt sich das Zinn auf Kosten eines Theiles des Kali's, mit welchem es seinen Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht. Das Zinnoxyd verbindet sich mit dem Kali, und das Schwefelkalium sättigt sich mit dem überschüssig zugesetzten Schwefelzinn. In allen diesen Fällen ist es nur das Radikal des Schwefelmetalls, und nicht der Schwefel, der das Kali reducirt und sich mit dessen Sauerstoff verbindet. d) Wenn ein Hydrothionkali mit einer Metallsäure oder einem elektronegativen Metalloxyde in Berührung kommt. Der Schwefelwasserstoff verwandelt dann das Metalloxyd in Schwefelmetall, welches sich mit dem vom Schwefelwasserstoff getrennten Schwefelkalium verbindet. Da aber bei dieser Gelegenheit der Schwefelwasserstoff weniger Schwefelmetall, in den meisten Fällen, zu bilden vermag, als zur Sättigung des Schwefelkaliums erforderlich ist, so wird zugleich ein Theil des letzteren vom Metalloxyde zersetzt, wodurch Alkali in der Flüssigkeit frei wird. Dieses bemerkt man aber selten, weil das freie Alkali von dem elektronegativen Metalloxyde gesättigt wird, wenn dieses in Ueberschuß gegenwärtig ist. Bei Hydrothionammoniak und Arsenikſäure oder naſſem Zinnoxyd, ist es aber sehr leicht zu bemerken, weil das freie Ammoniak von diesen Oxyden nur sehr wenig aufzunehmen im Stande ist. Man bedient sich dessen in der analytischen Chemie sehr oft, um elektronegative Metalloxyde von elektropositiven zu scheiden, indem das Hydrothionalkali jene auflöset, und diese in Form von Schwefelmetallen unaufgelöst zurückläßt. e) Schmelzung des elektronegativen Schwefelmetalls mit wasserfreiem kohlensauren Kali. Das elektronegative Metall vertauscht seinen Schwefel mit dem Sauerstoff von einem Theile des Kali's, und das so entstandene Schwefelkalium verbindet sich mit dem Ueberschusse des elektronegativen Schwefelmetalls; die Kohlensäure entweicht in Gasform. Die geschmolzene Masse ist ein Gemenge der beiden salzähnlichen Verbindungen, sowohl des oxydirten Kaliums mit dem oxydirten Metalle, als des geschwefelten Kaliums

mit dem geschwefelten Metall. Man löst das Gemenge nachher in Wasser auf. — Die Verbindungen des Schwefelkaliums mit den elektronegativen Schwefelmetallen sind nur wenig untersucht; ich werde jedoch die bis jetzt bekannten, jede bei ihrem Metall, beschreiben. Hier will ich nur die Verbindungen des Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff beschreiben.

Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung wurde ehemals Hydrothionkali, hydrothionsaures Kali und schwefelwasserstoffsaures Kali genannt. Sie kann sowohl auf dem trockenen als auf dem nassen Wege bereitet werden. Auf dem trockenen Wege wird sie erhalten, wenn metallisches Kalium in überschüssigem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Das Metall verbrennt, nach Gay-Lussacs und Thénards Versuchen, mit einem lebhaften Feuer; ein Theil des Schwefelwasserstoffgases wird zerlegt und dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, indem ein anderer Theil unzerlegt mit dem Schwefelkalium verbunden wird. Auf eine noch wohlfeilere Art wird es folgendermaßen bereitet. Wasserfreies basisches kohlensaures Kali wird in eine tubulirte Retorte gelegt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Retorte geleitet. Wenn die atmosphärische Luft vom Schwefelwasserstoffgase herausgetrieben ist, erhitzt man die Retorte, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird vom durchströmenden Gas zersetzt, die Masse wird schwarz und kommt ins Kochen, welches so lange fortfährt, als noch ein Theil kohlensaures Kali unzersetzt ist. Man fährt so lange fort, die Masse im Schwefelwasserstoffgase zu erhitzen, als noch etwas Wasser dem entweichenden Gase folgt, oder so lange als das Kochen anhält. Man läßt dann das Gas fortwährend durchströmen, bis daß der Apparat kalt geworden ist. Die erhaltene Verbindung, die im geschmolzenen Zustande schwarz erschien, wird nach dem Erkalten weiß oder schwach gelblich (welches letztere eine Folge der Einwirkung der Luft ist), krystallinisch und einem Salze ganz

ähnlich. Sie enthält aber keinen Sauerstoff, sondern besteht aus Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältniß verbunden, daß beide gleich viel Schwefel enthalten.

Auf nassem Wege bereitet man diese Verbindung folgendermaßen. In eine tubulirte Retorte gießt man eine Auflösung von reinem, kohlensäurefreiem Kalihydrat. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strom von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Nun vertauscht man wieder das Schwefelwasserstoffgas mit reinem Wasserstoffgas und dampft, während des Durchströmens des Wasserstoffgases, sowohl das überschüssige Wasserstoffgas als das Wasser ab, bis daß die rückständige Auflösung die Consistenz eines Syrups erhalten hat. Man verschließt die mit Wasserstoffgas angefüllte Retorte, und läßt sie langsam erkalten. War die Luft vollkommen ausgeschlossen, so ist die Flüssigkeit ganz ungefärbt; hat die Luft aber Zugang gehabt, so enthält sie eine kleine Menge des zweiten Schwefelkaliums, wodurch sie blaßgelb erscheint. Die reine Verbindung schießt in großen, ungefärbten, 4 oder 6seitigen Prismen mit 4 oder 6 seitiger Zuspitzung an. Sie hat einen scharfen, alkalischen, bittern Geschmack; wird in der Luft feucht und in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt, von welcher die meisten Körper grün gefärbt werden, doch verschwindet diese Farbe nach einer Weile wieder. Sie löst sich leicht in Alkohol. Säuren und pulverförmige elektronegative Schwefelmetalle treiben das Schwefelwasserstoffgas mit Brausen davon aus. Auch gepulverter Schwefel treibt nach und nach aus einer concentrirten Auflösung den Schwefelwasserstoff weg, und das Schwefelkalium wird im Maximum geschwefelt. Nach Thénards Versuchen treibt in der Wärme der Schwefel den Schwefelwasserstoff in Gasform aus; aber umgekehrt, wird in einer verdünnten, kalten Auflösung des Schwefelkaliums im Maximum, der Schwefel wenigstens zum Theil niedergeschlagen,

wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird. — Schließlich muß ich bewerken, daß diejenigen, welche eine Verbindung des unzerlegten Kali's mit Schwefelwasserstoff vorzugsweise annehmen, auch zwei hydrothionsaure Salze annehmen müssen; ein neutrales, welches erhalten wird, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, wodurch dessen Schwefel, durch die Oxydation des Kaliums, zu Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Diese Verbindung muß dann für neutral gelten, indem die hier beschriebene, aus welcher Säuren noch einmal so viel Schwefelwasserstoff entbinden, als sauer angesehen werden muß.

Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung wird nur auf dem nassen Wege erhalten, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst und mit Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Der Schwefelkohlenstoff löst sich auf, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelgelb. Die Auflösung zersetzt sich sehr geschwind in der Luft; es wird kohlensaures Kali, und im Maximum geschwefeltes Kalium gebildet. Wird Schwefelkohlenstoff mit kaustischem Kali in verschlossenen Gefäßen lange digerirt, so erhält man die nämliche Verbindung. Ein Theil des Kohlenstoffs reducirt Kali, es wird kohlensaures Kali und Schwefelkalium gebildet, und dieses löst den Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung hat eine dunklere Farbe als das Schwefelkalium, und Säuren schlagen daraus ein weiches Magma nieder, das nach Schwefelkohlenstoff riecht. Versucht man Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali zu leiten, so wird es zersetzt, und man erhält das dritte Schwefelkalium mit Kohle vermischt. Das Schwefelkalium löst sich in Wasser auf, und die ausgeschiedene Kohle kann durch Filtriren abgeschieden werden.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsteinsaures Kali mit dem fein vertheilten Metall genau gemischt und in einem unvollkommen verkütteten Tiegel eine oder ein

Paar Stunden einer strengen Hitze, von einem Blasebalge unterstützt, ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure werden zu wollen, desto besser gelingt der Versuch, und die Verbindung ist mehr feuerfest, als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimonium, darnach mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Queckſilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgama, welches 1¼ Theile Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Queckſilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, und das kalt gewordene Amalgama ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Quantität des Queckſilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, ist das Amalgama flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Queckſilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Queckſilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bilden sich Kali und rothes Queckſilberoxyd, wenn das Amalgama viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Queckſilberoxydul. Wenn ein Amalgama von Kalium in Wasser geworfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Queckſilber bleibt rein zurück. Das Wasserstoffgas ist dabei geruchlos; aber wird eine Säure oder Salmiak zugesetzt, so erhält es einen ähnlichen Geruch, als wenn Zink in Säuren aufgelöst wird. Das Amalgama von Kalium löst alle Metalle auf, sogar Eisen und Platina, welche sonst vom Queckſilber wenig oder gar nicht angegriffen werden.

2. Natrium (Sodium).

Die Methoden, nach welchen Natrium aus Natron bereitet wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kali vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht durch Zersezzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; diese Methode ist dennoch auch hier die vortheilhafteste, und Thénard hat gefunden, daß, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit einigen wenigen Theilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium daraus, dadurch, daß das Metall in einem offenen Gefäße mit rectificirtem Terpentinöl oder Petroleum übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium im geschmeidigen Zustande allein zurückläßt.

Das Natrium ist weiß, und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es läßt sich mit der größten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht = 0,9348. Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15° zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50°, und ist bei + 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es der Glühung nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydir-

ten Körper. Es hat, so wie Kalium, drei bekannte Oxydationsstufen.

1) Das Suboxyd wird auf dieselbe Weise wie das von Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es bloß die Hälfte so viel Sauerstoff, wie das Alkali.

2) Das Alkali wird gebildet, wenn das Metall bei einer nicht sehr hohen Temperatur der Einwirkung des trockenen Sauerstoffgases ausgesetzt wird. Um das Metall völlig zu oxydiren, muß es vorher zu einer dünnen Scheibe ausgebreitet seyn. Wasserfreies Natron verhält sich übrigens wie wasserfreies Kali.

3) Das Superoxyd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem salzsauren Natron bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Natrium ist darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff wie im Alkali verbunden.

Zum Schwefel, zum Phosphor und zu den Metallen, verhält sich Natrium eben so wie das Kalium. Es wird in größerer Quantität als jenes vom Queckſilber aufgenommen. In Verbindung mit Kalium ist es flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium, ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiß und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium, schwimmt auf rectificirter Naphtha. Bei der Bereitung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, da das in Terpentinöl gelegte Metallgemenge geschmeidig wird, und schließt es sogleich in verschlossenen Gefäßen unter Naphtha ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus kaustischem Lithion erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich seyn. Es läßt sich nur langsam mit Queckſilber zum Amalgama bringen, wenn dieses als negativer Leiter angewandt wird; und es ist noch nicht versucht, ob es auf die nämliche Weise wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen, erhalten werden kann. Wie es sich zu Schwefel und Phosphor verhält, ist nicht untersucht worden.

4. Ammonium.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt hatte, wobei er fand, daß sie Sauerstoff enthielten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich gefunden zu haben, daß, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgebe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, daß wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Gelegenheit nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und daß das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammmoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdeckung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in der Gesellschaft des Herrn von Pontin, zur Reduction der feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als daß diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Queckſilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann diese Methode auch fürs Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung uns mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig

zu seyn schien, und wir fanden unsere Vermuthung, daß sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im Queckſilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Man legt ein wenig Queckſilber auf den Boden einer ofenen gläsernen Schale, und führt darin einen Drath von Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Queckſilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesetzt wird, daß er eine Linie vom Queckſilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloß der + drath Gas, aber bald fangen Gasblasen an, sich auch vom Queckſilber zu entwickeln; dieses schwillt auf, wird allmählig dick wie Butter, erhält eine silberweiße Farbe, und wird zu einem 5 bis 6mal grösseren Volumen erweitert. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgama verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Queckſilber sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statt habende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muß also ein metallischer Körper mit dem Queckſilber verbunden seyn. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser angefeuchtet und eine Kugel von Queckſilber hineinlegt, die mit einem Drathe von Platin mit dem negativen Pol der Säule verbunden wird, während daß man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Queckſilber so nahe bringt, wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren, so schwillt die Queckſilberkugel dermaßen, daß sie allmählig die ganze Grube füllt und endlich hoch darüber hervor-

ragt, und man kann auf diese Art dieses Amalgama in großer Quantität trocken erhalten.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Queckſilbers zu zerlegen, ſo erhält man nur Waſſerſtoffgas und Stickſtoffgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze durch eine dünne Queckſilberhaut amalgamirt iſt, ſo ſetzt ſich in dieſem Queckſilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkelen, bleifarbigen, kryſtalliniſchen Veräſtelung aus, derjenigen, die ſich bei der Reduction von Bleiſalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis daß es eine ſolche Leichtigkeit erhält, daß es ſich vom Drathe losreißt und an die Oberfläche ſich erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Queckſilberperle zurückläßt, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des ſcheinbaren Volumens des Amalgama hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgama reducirt, wenn dieſes entweder mit Pulver eines waſſerhaltigen Ammoniakſalzes gemiſcht und erwärmt, oder wenn es in Auflöſungen davon, oder in kauſtiſches Ammoniak gelegt wird. In geſchloſſenen Gefäßen kann man dann ein Amalgama erhalten, welches mit Ammonium ſo ſtark imprägnirt wird, daß es auf der Flüſſigkeit ſchwimmt.

Es iſt noch nicht gelungen, Ammonium weder für ſich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Körper als Queckſilber darzuſtellen; und das Amalgama, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, dauert ſo wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen iſt, daß keine Verſuche damit vorgenommen werden können. Die Urſache dieſer ſchnellen Zerſetzung ſcheint darin zu beſtehen, daß das erweiterte Amalgama von einer zur Bildung des Alkali's hinreichenden Quantität Waſſer durchdrungen wird, welches, nachdem die Wirkung der Elektricität aufgehört hat, vom Ammonium zerſetzt wird. Daraus läßt es ſich erklären, warum dieſes Amalgama, in trockene atmoſphäriſche Luft geſchüttet, ſowohl Waſſerſtoffgas als Ammoniakgas giebt, und

warum es im Aether, Petroleum und dem Superoxydul der Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Amalgama, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgama erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäß gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufgehoben werden, weil alles darin befindliche Wasser vom Kalium ist zersetzt worden.

Wir kennen also bisher Ammonium nur in Verbindung mit Queckſilber als Amalgama. Wenn dieses Amalgama gesättigt ist, hat es eine bleigraue Farbe, ist krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweiß, nicht flüssig, und kann geformt werden; krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Oxydation zu Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen betragen soll, welches das Amalgama verliert, wenn das Alkali wiederhergestellt wird. Davy fand, daß es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac im Gegentheil geben an, daß sich das Gewicht des Queckſilbers bis zu $\frac{7}{10000}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt.

Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, daß, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium durch das Queckſilber in die Retorte hineinführt, das Kalium das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weissen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weiße Farbe geht ins Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während daß die neugebildete

Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterfließt. Wird der Versuch fortgesetzt, bis daß alles Kalium verschwunden ist, so findet man, daß das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil dermaßen zerlegt hat, daß eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Kalium aus dem Wasser entbunden haben sollte. Davy behauptet jedoch, daß bei den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber angestellt hat, sich bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{23}$ weniger Wasserstoff entwickelt, als beim Zerlegen des Wassers. Er fand, daß 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie im Gegentheil aus dem Wasser $8\frac{1}{4}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften. Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafraßöl, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade als + 100°, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickstoffgas. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei sich entwickelnden Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so muß eben so viel Wasserstoffgas in Wasser entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, als bei seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmaßung hegen können, daß bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kali nicht mit Ammoniak ist gesättigt worden, dadurch, daß der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Es ist noch nicht möglich zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sey, und wie man seine Zusammensetzung ansehen

soll; aber es erhellt aus Davy's Versuchen, daß er den Stickstoff des Ammoniaks mit $\frac{2}{3}$ des sich in diesem Alkali befindlichen Wasserstoffs enthält: denn 16 Cubikzoll Ammoniakgas können bei ihrer Zersetzung 24 Cubikzoll Wasserstoffgas hervorbringen, wovon 8 Cubikzoll $\frac{1}{3}$ ausmachen. Daß in Davy's Versuchen $8\frac{1}{8}$ Zoll erhalten wurden, kann sehr wohl ein durch nicht vorhergesehene Umstände veranlaßter Beobachtungsfehler seyn. Gay-Lussac und Thénard sehen diesen Körper als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak an, und nennen ihn Azoture ammoniacal de potassium, und es scheint aus ihren Versuchen zu folgen, daß dieselbe Quantität Kalium immer die nämliche Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber daß sie verschiedene Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist allenfalls einleuchtend, daß das darin enthaltene Kali, während seiner Oxydation in Wasser gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickelt haben muß, die nöthig ist, um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wiederherzustellen. An der Luft zerfließt er langsam und mit Aufbrausen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch gemacht wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser macht das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, zündet sich in der Luft an, ohne vorher erhitzt zu seyn, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet giebt er Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Queckfilber. — Thé-

nard und Gay-Lussac sehen den Verlauf dieser Operation, wie folget, an. Die Verbindung des Ammoniaks mit Kalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; aber der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Sauerstoff trennte, bleibt in Verbindung mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet Stickstoffkalium. In diesem Fall ist das Kalium mit $\frac{1}{8}$ so viel Stickstoff verbunden, als es nöthig ist, um die zur Sättigung des Alkali's erforderliche Salpetersäure zu bilden.

Auf einer andern Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er ließ eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und erhielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, daß Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, daß wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weißglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weißglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine große Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzerstört wieder, wobei Kalium den Sauerstoff entläßt und sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Ich muß jedoch hinzufügen, daß Davy in spätereu Schriften selbst auf die Resultate dieser

Ver-

Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, daß er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt hat.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären, die ich im Vorhergehenden schon beim Alkali-Ammoniak angeführt habe. Wir haben gesehen, daß die feuerfesten Alkalien gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Queckfilber amalgamiren, daß dieses Amalgama leicht ist, daß es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält, u. s. w. Die Analogie führt also geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniakamalgama, daß es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite eingesogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Queckfilber zum Amalgama sich verbindet. Uebrigens, welche Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben möchte, so muß jedoch ein jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht, wie wir es im Anfange, da diese Erscheinungen zuerst bekannt wurden, zu vermuthen Ursache zu haben glaubten, dieselben Grundstoffe enthalten; so muß das mit Queckfilber verbundene Metall zusammengesetzt seyn, und hier theilen sich die Erklärungen in zwei entgegengesetzte. 1) Ich habe geglaubt, daß der mit dem Queckfilber verbundene Körper, das Ammonium, ein von Wasserstoff und dem muthmaßlichen Radikal des Stickstoffs, Nitricum, zusammengesetztes Metall seyn sollte, und daß, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so daß, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese

Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrichten Säure, besonders in ihren basischen Salzen. Ich habe schon im ersten Theil, beim Stickstoff, beim Ammoniak und bei der Salpetersäure, diese Berechnungen erwähnt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, daß die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidende Beweise sind; und bisher ist es auf keine Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, daß wenn das Queckfilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet; und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne das Factum selbst zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern verändert werden müssen, daß bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und daß der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Queckfilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Queckfilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac ließen eine Quantität des Amalgama, das man erhält, wenn Kaliumamalgama Salmiak zersetzt, durch Queckfilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammoniakgas mit

Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10:4 verhielten. Dieses relative Verhältniß dürfte indessen nicht richtig seyn, weil die 10 Volumtheile Ammoniak 15 Volumtheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler seyn, denn wenn das Verhältniß wie 10:5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volumen Stickstoffgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, daß das Ammonium-Amalgama Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend seyn, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des Ammoniums im Queckſilber so geringe wäre, daß eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es zum Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben muß. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden können, ohne Zweifel mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen muß, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, so kann 1) Kalium sich mit Stickstoff in dem graphitähnlichen Körper verbinden, aber es wird dann schwer seyn, die Ursache der großen Entzündbarkeit des Stickstoffkaliums, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, einzusehen; 2) in der olivengrünen Masse, mit einem Körper, der aus 1 Theil Stickstoffgas und 2 Theilen Wasserstoffgas besteht; und 3) kann sich 1 Theil Stickstoffgas mit 4 Theilen Wasserstoffgas verbinden und das Metall darstellen, womit das Queckſilber in dem Ammonium-Amalgama verbunden ist. — Nachdem ich nun das Unsichere in unseren Kenntnissen hievon dargestellt habe, muß ich zukünftigen Forschungen ihr weiteres Ausmitteln überlassen.

Schwefel-Ammonium. Nachdem, was wir nun gesehen haben, kann das Ammoniak mit noch mehr Wasserstoff Ammonium bilden, und ich habe schon bei den wasserstoffsauren Salzen angeführt, daß eine Wasserstoffsäure, welche sich mit Ammoniak verbindet, gerade die Menge Wasserstoff enthält, welche zur Metallisation des Ammoniaks erforderlich ist. Daher, wenn Ammoniakgas sich mit Schwefelwasserstoffgas verbindet, können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also ein Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium läßt sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit salzsaurem Ammoniak mischt und destillirt. Nur muß man darauf sehen, die Kalihepar nicht im Ueberschuß zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Salmiaks und des Schwefelkaliums, verbindet sich, ganz einfach, das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel nach der einen Theorie, oder nach der andern oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Krystallwassers des salzsauren Ammoniaks, dessen Wasserstoff genau hinlänglich ist, das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums sind alle im Wasser und im Alkohol auflöslich. Man kann einige unter ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Schwefel wird von Ammoniakgas nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Läßt man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil von dem Ammoniak zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und Stickstoffgas wird entbunden.

Läßt man dann die Dämpfe in eine stark erkaltete Vorlage treten, so schießen darin große gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammouiakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch Schwefel als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguin's rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das im Maximum geschwefelte Ammonium, welches man bekommt, wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine öhlähnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich weil dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen geschwefelten Körpern.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Wasserstoff (Hydrothion-Ammoniak). Diese Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man gleiche Maaße von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas mit einander mischt, so condensiren sie sich gänzlich und setzen sich, nach Thénards Angabe, auf den Wänden des Gefäßes in Form von dünnen, durchsichtigen, farbenlosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupfropft und bei Seite setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur andern sublimiren, je nachdem das Glas von ungleich warmen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht

dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an und wird gelb, indem er sich zum zweiten Schwefelammonium verändert. Auf dem nassen Wege bereitet man das Hydrothion-Ammoniak gewöhnlich zur chemischen Anwendung, nach den nämlichen Vorschriften, die ich beim Hydrothionkali gegeben habe. Es ist ein vorzüglich gutes Reagens und wird bei chemischen Analysen viel angewendet, wobei man aber darauf sehen muß, daß es mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt ist, und daß es nicht dadurch, daß man es zu lange in halb gefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt, in unterschweflichtsaures Ammoniak übergeht. Sobald es Schwefel abzusetzen angefangen hat, ist es als Reagens ganz untauglich. Daß es aber eine gelbe Farbe von etwas eingemengtem 2ten Schwefelammonium hat, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, ist von keinem schädlichen Einfluß. Es wird auch in der Medizin gebraucht.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Kohlenstoff. Das Ammoniak kann sich als Salzbase mit dem Schwefelkohlenstoff verbinden, wenn man diesen mit trockenem Ammoniakgas in Berührung bringt. Die Verbindung geschieht sehr langsam und bildet eine strohgelbe, feste Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigt und in dem Gefäße, worin sie bereitet worden, sich unverändert sublimiren läßt. Kommt sie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung, so färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, und nach einer Weile citronengelb. Die pomeranzengelbe Farbe gehört der Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, und entsteht, indem auf Kosten des hinzutretenden Wassers Kohlenstoff sich oxydirt und kohlensaures Ammoniak nebst metallischem Ammonium sich bildet, welches sich dann mit dem vom Kohlenstoff verlassenen Schwefel verbindet und den noch unzersetzten Schwefelkohlenstoff aufnimmt. Die zweite Farbenveränderung rührt von der Einwirkung der Luft her, welche den Schwefelkohlenstoff zersetzt und eine neue Quantität kohlensaures Ammoniak und zugleich

eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums hervorbringt. Auch durch Auflösung von Schwefelkohlenstoff in sehr concentrirtem kaustischem Ammoniak kann man diese Verbindung erhalten. Die Auflösung geschieht langsam, muß in verschlossenen Gefäßen geschehen und durch Wärme unterstützt werden.

5. Barium.

Um dieses zu erhalten, bedient man sich des Queckſilbers als negativen Leiters, worauf man die ätzende Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Aus den Ursachen, die ich im Vorhergehenden angeführt habe, muß die elektrische Batterie eine größere Anzahl Scheiben und eine größere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefäßen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Queckſilber verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Queckſilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil dann das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre geglüht, und Kalium in Dampfgestalt dadurch geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit seinem Suboxyde und dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Queckſilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure nieder, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es läßt sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu seyn. Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich:

a) Die Baryterde, welche man rein erhält, sowohl wenn das Metall in trockener Luft oxydirt, als wenn salpetersaurer Baryt in einer Retorte von ächtem Porzellan gebrannt wird.

b) Das Superoxyd wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende Barytserde in einer Porzellan-Röhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Barytrerde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muß das Sauerstoffgas über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen. Das erhaltene Superoxyd hat eine schmutzig-graue Farbe. Zu Pulver gebracht und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Durch seine Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet sich die Erde mit der Säure; das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergießt man das Hydrat des Oxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salzsaurem Manganoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Barytsuperoxyd glühen, ohne daß es zersetzt wird; aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefäßen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds

in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs eingießt. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben. Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden, sind von Thénard entdeckt, und er fand, daß Barium in jenem mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde.

Schwefel-Barium kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. a) Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absorbirt werden. Die heisse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines, erstes Schwefelbarium; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. b) Man mischt Schwefel mit kaustischer Baryterde und erhitzt die Mischung zum Glühen in einer Retorte, und c) man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit Kohlenpulver und glüht die Mischung in einem bedeckten Tiegel. Das so gewonnene Schwefelbarium löst sich in kochendem Wasser auf und schießt aus der gesättigten Auflösung in weißen Krystallen an. Diese sind das erste Schwefelbarium. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht studirt worden. Kocht man das erste Schwefelbarium mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Schwefelbarium in Maximum, das mit dem 7ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Barythydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschweflichtsaure Baryterde aufgelöst.

Schwefelsaure Baryterde mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen

geglüht, giebt den phosphorus Bononiensis, der, in einem hermetisch verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. I. Th. S. 9.)

Phosphorbarium wird erhalten, wenn kaustische Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bildet sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor verfliegt und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zerlegt sich in Wasser und bildet unterphosphorichtsaure Baryterde, indem Phosphorwasserstoffgas in Maximum entbunden wird.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden ähnlich und wird auf dieselbe Art wie dieses bereitet. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure nieder. Strontium hat zwei bekannte Oxyde: a) Die Erde, deren Beschreibung sich schon im ersten Theile dieses Lehrbuchs findet.

b) Das Superoxyd. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs gemischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Barytsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne etwas Sauerstoff zu verlieren. Strontium nimmt darin doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf.

Schwefelstrontium wird ebenso erhalten wie das Schwefelbarium. Das erste Schwefelstrontium leuchtet, wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war und ins Dunkele gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Wenn man Strontianer-

dehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten läßt, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche das zweite Schwefelstrontium sind.

7. Calcium.

Es wird wie Barium bereitet, ist silberweiß und zündet sich in der Luft leicht an, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Queckſilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam fließt nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, daß die Masse fest wird. Das durch Destillation vom größeren Theil des Queckſilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weißen Kalkrinde überzogen. Das Calcium hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

a) Die Erde, die im ersten Theile bereits beschrieben ist.

b) Das Superoxyd. Ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung vom Superoxyde des Wasserstoffs, Kalkwasser in kleinen Portionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblicken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weißen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es größtentheils zersetzt. Das Calcium ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden.

Schwefelcalcium. Dieses wird ebenso gewonnen wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das erste Schwefelcalcium. Es ist ein weißer, ins Röthliche ziehender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch

sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weißen Krystallen auf den Wänden des Gefäßes zurück. Das erste Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Canton's Phosphor genannt.

Wird kaustische Kalkerde mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese machen, nach Herschels Versuchen, das zweite Schwefelcalcium aus. Das Schwefelcalcium ist, nach Herschels Analyse, in diesen Krystallen mit 43,45 pC. Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff 3mal so viel beträgt, als erforderlich wäre, mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen. Es erfordert 400 Theile Wasser zu seiner Auflösung bei + 16°, löst sich aber in weniger kochendheissem Wasser auf. Man bekommt, nach Herschel, eine größere Ausbeute von Krystallen, wenn man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Ueberschuß von Kalkerde und Schwefel erkalten läßt.

Wird kaustische Kalkerde, oder lieber das erste Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis daß das Calcium 5mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Es stellt dann das Schwefelcalcium in Maximum dar. Wenn man sich der kaustischen Kalkerde bedient, so enthält die Auflösung außerdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschweflichtsaurer Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien, da sie wohlfeiler als die Pottaschenlauge ist.

Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff (Hydrothionkalk) wird erhalten, wenn man eine Mischung von Kalkhydrat und Wasser mit Schwefelwasserstoffgas ganz sättigt. Wird das Gefäß verschlossen und dann gelinde erhitzt, so setzt

sich die neue Verbindung während des Erkaltens in kleinen, würfelichten, durchsichtigen Krystallen ab. Sie werden in der Luft gelb, dann grün, und zerfallen endlich zu Gyps und Schwefel. Durch Kochen der Auflösung werden sie zersetzt, indem der Schwefelwasserstoff entweicht.

Schwefelcalcium mit Schwefelkohlenstoff wird erhalten, wenn das erste Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Die Auflösung ist tief orangegelb, sonst aber nicht weiter untersucht.

Phosphor-Calcium. Wenn man auf dunkelrothglühende Kalkerde Phosphor in kleinen Stücken hinzubringt, so erhält man eine Mischung von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocoladebraun; man setzt einen Ueberschuß von Phosphor zu, welchen man bei einer gelinden Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit großer Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas. Man muß es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und brennt. Mit Salzsäure übergossen, giebt es Phosphorwasserstoff in großer Menge und stellt die leichteste Methode dar, sich große Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses wird durch die Einwirkung der Elektricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten; man muß, um es zu bekommen, ein Gemenge von einem Talksalze mit kaustischer Talkerde bereiten, weil diese in dem Wasser, womit sie angerührt wird, für sich beinahe ganz unauflöslich ist. Magnesium kann weit schwerer als die vorigen von Quecksilber befreit werden, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verjagt worden ist. Das quecksilberhaltige Metall sinkt im Wasser und oxydirt sich auf Kosten desselben zu

Talkerde. Diese Oxydation geht jedoch nur langsam vor sich, weil die Erde in Wasser unauflöslich ist; aber sie wird durch einen Zusatz von Säure beschleunigt. Auch in der Luft zerfällt es schnell zu einem weißen Pulver, und dieses ist Talkerde, welche das einzige Oxyd des Magnesiums ausmacht, das wir kennen.

Schwefelmagnesium ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen des Schwefels mit kaustischer Magnesia bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man kaustische Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösung geschieht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und zu Boden fällt. Auch die Verbindungen von Schwefelmagnesium mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sind nicht untersucht worden. Man weiß nur, daß sie existiren.

9. Aluminium.

Davy versuchte auf sehr verschiedenen Wegen, beinahe vergebens, dieses Metall in isolirter Form zu erhalten, aber diese Versuche waren auf jeden Fall hinreichend zu zeigen, daß diese Erde wirklich reducirt werden kann. Er schmolz ein Gemenge von Thonerde mit Kalk in einem Platinatiegel, welcher während des Schmelzens mit dem positiven Pol der elektrischen Säule verbunden wurde, während ein dicker Platinadrath vom negativen Pol in die geschmolzene Masse mit eingeführt ward. Es entstand sogleich ein Aufbrausen, und vom Drathe schieden sich Metallflitter, die sich entzündeten und brannten. Es fand sich, als dieser Drath aus der fließenden Masse herausgenom-

men und rein gemacht wurde, daß er einen glänzenden, metallischen Ueberzug hatte, welcher an der Luft eine weiße Farbe annahm, und sich in Wasser vom Drath ablöste, und eine Auflösung von Thonerde in Kali gab. Er erhielt dasselbe Resultat, wenn ein Amalgam von 1 Theil Queckfilber mit 3 Theilen Kalium unter Naphtha mit feuchtem Thonerdehydrat in Berührung gesetzt wurde, und das Amalgam mit dem negativen, die Erde aber mit dem positiven Pol der Säule verbunden ward.

Als er Dämpfe von Kalium durch glühende Thonerde gehen ließ, erhielt er eine feste Masse, worin graue, metallische Flecken eingesprengt waren, welche nicht abgeschieden werden konnten, aber welche, mit Wasser behandelt, Wasserstoffgas entwickelten und in Thonerde verwandelt wurden, und die Davy als das metallische Radikal der Thonerde ansah.

Neulich hat Faraday das Aluminium durch Eisen und Kohle reducirt, und dadurch eine Legirung von Aluminium mit Eisen hervorgebracht, von welcher weiter unter beim Eisen die Rede seyn wird.

10. Beryllium, 11. Yttrium und 12. Zirkonium,

verhielten sich wie das Aluminium in den Reductionsversuchen, welche Davy mit Beryllerde, Yttererde und Zirkonerde auf die nämliche Weise, wie mit der Thonerde, anstellte.

Die Verbindungen der Radikale der eigentlichen Erden mit Schwefel und Phosphor, sind nicht untersucht.

II. Die Radikale der Metalloxyde.

A. Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

1. Selenium.

Dieser Mineralkörper wurde im Jahre 1817 auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft des Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Berei-

tung der Schwefelsäure in Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückließ. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, daß er bei den Rostgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich bloß deßwegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, aber wobei kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich ließ dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine größere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung, wobei ich fand, daß sie einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selenium, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Selenium scheint sehr sparsam verbreitet zu seyn. Hier in Schweden kam es vormals in Verbindung, theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr bearbeiteten Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobcubischen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; es scheint in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu seyn, und es ist neulich von Leopold

Gme-

Gmelin in einer Schwefelsäure, die in Deutschland fabricirt war, gefunden worden.

Bis jetzt kann ich jedoch kein anderes Mittel, dieses Metall zu erhalten, angeben, als aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzt, wenn der Fahluner Schwefel angewandt wird. Dieser Schlamm enthält eine Quantität Selenium, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Queckſilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozeß, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, muß mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selenium herrührende rothe Farbe verloren und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selenium, von Kupfer, Zinn, Arsenik und Queckſilber begleitet, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutziggelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den aufgelösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, bis er eine reine citronengelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem und salzsaurem Zinnoxyd, salzsaurem Queckſilberoxyd mit ein wenig Arsenikſäure und sehr viel Selensäure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem

Kali gemischt, wodurch das Zinnoxyd und das Queckſilberoxyd herausgefüllt werden. Die alkaliſche Flüſſigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platinatiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Queckſilber abzuſcheiden. Die gebrannte Maſſe wird in einem warmen Mörſer ſchnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte oder etwas mehr vorher feingeriebenen ſalzſauren Ammoniaks gemiſcht, wonach die Maſſe in eine gläſerne Retorte gelegt, und bei einer allmählig vermehrten Hitze deſtillirt wird. Es entwickelt ſich dabei Ammoniak und Waſſer, die ein wenig mechaniſch anhängendes Selenium enthalten und daher in einer Vorlage geſammelt werden müſſen, und bei einer vermehrten Hitze ſublimirt ſich Selenium als ein ſchwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langſam, ſo iſt es hinreichend, die Operation ſo lange fortzuſetzen, bis ſich eine Portion Salmiak ſublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selenium reducirt iſt. Die Theorie dieſer Operation iſt, daß von den mit dem Salmiak vermiſchten Kaliſalzen, nur das ſelenſaure zu ſelenſaurem Ammoniak zerſetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, daß der Waſſerſtoff des Ammoniaks auf Koſten des Sauerſtoffs der Selenſäure oxydirt, und Selenium, während ſich Stickſtoffgas entwickelt, ſich reducirt, wobei das Stickſtoffgas einen Antheil Selenium, in einer Temperatur, worin dieſes nicht flüchtig iſt, mit ſich führt. Die in der Retorte zurückgebliebene Maſſe wird mit Waſſer übergoſſen, welches die Salze auflöst und das Selenium unaufgelöst zurückläßt, welches jetzt auf dem Filtrum geſammelt wird; man wäſcht es gut aus, trocknet es, und deſtillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläſernen Retorte.

Die überdeſtillirte ammoniakaliſche Flüſſigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selenium; daſſelbe kann auch mit der Auflöſung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall ſeyn. Man verdampft das Ammoniak, miſcht die Flüſſigkeiten mit einander, erhitzt ſie bis zum Kochen und ſetzt nur in

kleinen Portionen flüssige, schweflichte Säure zu, welche das Selenium reducirt und es in schwarzen Flocken niederschlägt.

Es ist wahrscheinlich, daß man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selenium im Großen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müßte aber bei einem so großen Zutritt von Luft geschehen, daß der Schwefel entweder gänzlich, oder zum größten Theil verbrannt würde.

Selenium ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es wäre also für die Chemiker von der größten Wichtigkeit, sich ihn verschaffen zu können.

Selenium für sich in metallischer Form hat folgende Eigenschaften:

Wenn Selenium nach vorhergegangener Destillation erkaltet, nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, ins rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, einem polirten Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallisch-glänzend. Läßt man geschmolzenes Selenium sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selenium die vorhergenannten äußeren Charaktere. Selenium ist wenig geneigt, eine krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Hydroselenammoniak langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, wogegen die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäßig ist; aber auf der unteren

Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipiden aussehen. Sogar im Hydroselenammoniak schießt Selenium auf den Seiten des Glases an, je nachdem es von der Einwirkung der Luft zerstört wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet werden kann.

Die Farbe dieses Körpers variirt sehr. Ich habe angeführt, daß sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel ist, ins Braune spielend, und daß die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schweflichter Säure, ist sie zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure in Wasser mit schweflichter Säure oder mit schweflichtsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäße gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schweflichten Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Gold darauf gelegt wäre.

Reibt man Selenium zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon pulverisirt werden. In dünnen Lagen ist Selenium durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei + 100° halbflüssig und schmilzt bei einigen wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Ab-

kühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, zu einem bedeutenden Grade biegsamen Dräthen ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Drath ist, im zurückprallenden Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Wird Selenium bis nahe ans Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es ins Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer sehr gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Salzsäure-Superoxyduls, ausfällt. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfließen, ganz so wie es geschieht, wenn Queckſilber destillirt wird.

Erhitzt man Selenium in der offenen Luft, oder in weiten Gefäßen, worin das Selengas von der von Außen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in der Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehn eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, daß eine Oxydation statt findet.

Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und es ein Paar Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne daß man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selenium, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, daß es den Conductor berührte, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein Ableiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken

über die Oberfläche des Seleniums und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Seleniums gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, daß der Schlag über die Oberfläche des Seleniums ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Seleniums keine so deutliche Spuren von Elektricität erregen können, daß dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte.

Selenium ist nicht hart, wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selenium inwendig so leicht mit Blasen angefüllt seyn kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Das Selenium hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren; aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äußeren Kante der Flamme eine schöne, reine azurblaue Farbe, und das Selenium verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat.

Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches ich jedoch nicht rein und ohne Beimischung von atmosphärischer Luft habe darstellen können. Da diesem Oxyd die Eigenschaft, sich mit andern oxydirten Körpern zu verbinden, zu fehlen scheint, so gehört es, so wie das Kohlenoxyd, zur Klasse der Suboxyde. Ich werde anführen, was ich davon weiß.

Selenoxyd. Wenn Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Florentiner Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in der Flasche befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, aufs Lackmuspapier wie Säure schwach zu reagiren, und von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloß in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselenium in Königswasser auflöst, so daß die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selenium, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selenium zusammengemischt und erhitzt, so erhält man auch eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, giebt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in größerer Menge, als von Wasser, absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben.

Selensäure. Erhitzt man Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Florentiner Flasche, so verfliegt es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selenium in ei-

ner kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen läßt, so entzündet es sich gerade, wenn es ins Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weissen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergießt man Selenium mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selenium mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selenium backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit im concentrirten Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Läßt man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schießen darin große prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind Selensäure.

Wird Selenium in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Seleniums erhalten. Auch wenn Selensäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selensaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit der Salzsäure und die Selensäure bleibt, in Form einer weissen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen

wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie also beide auf einmal erhitzt werden, so wird die Selensäure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das von Selensäure gebildete Gas ist dunkelgelb von Farbe, etwas bleicher als das Gas des Seleniums allein, und kann dem Ansehen nach nicht vom Salzsäure-Superoxydul unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich, auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Größe, bis zu der Länge von ein Paar Zoll, erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure darauf als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die Selensäure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Läßt man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, daß die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Boraxsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion Selensäure so schnell zu wägen, daß sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selensäure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurückläßt. Die gasförmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthüm-

liches zu besitzen, welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheißen Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheiße Auflösung von Selensäure in Wasser, schießt beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen; diese sind wasserhaltige Selensäure. Während eines allmähligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren von concentrischen Strahlen. Die Selensäure wird ebenfalls leicht und in großer Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von Selensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selenium reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von Schwefelsäure-Aether und Salpetersäure-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, daß sich bei der Sättigung des Destillats mit salzsaurem Kalk, kein Aether abscheiden ließ. Es blieb Selensäure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von Selensäure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch, aufgelöst, enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selenium. Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert, es näher zu untersuchen. Es wird ohnedies nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Selensäure und Salzsäure (Selenium und Chlor). Es scheint nicht, als hätte die Selensäure eine besondere Verwandtschaft zu wasserhaltigen Säuren, weil die flüchtigeren davon abdestillirt werden können, und weil die Selensäure von den weniger flüchtigen sich abdestilliren läßt, ohne daß dabei irgend eine Erscheinung eintritt, die auf etwas anders als auf eine mechanische Mischung hindeutet. Dagegen hat die Selensäure mit vielen anderen Säuren die gemeinschaftliche Eigenschaft, mit wasserfreier Salzsäure zu einer eigenen Doppelsäure

von gleicher Beschaffenheit mit derjenigen, die von der Salzsäure in Verbindung mit Phosphorsäure oder Kohlensäure erhalten wird, verbunden werden zu können.

Wenn Selenium in eine an einer Barometer-Röhre ausgeblasene gläserne Kugel hineingelegt wird, wodurch man Salzsäure-Superoxydul leitet, so nimmt das Selenium das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während daß mehr und mehr vom Salzsäure-Superoxydul hineingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen, weissen Masse, die aus Salzsäure und Selensäure besteht. Erhitzt man diese, so schrumpft sie, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selensauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weisse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, daß sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, daß ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farbenlos, ohne Geruch, und scharf sauer.

Wird die trockene Doppelsäure mit mehr Selenium versetzt, so erhält sie sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die Doppelsäure ist. Sie sinkt im Wasser und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es werden Selensäure und Salzsäure im Wasser aufgelöst, und Selenium bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Salzsäure vom zurückbleibenden Se-

lenium zu trennen, und es ist mir immer so gegangen, daß, nachdem ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, dieses von der Einwirkung der Salzsäure ganz mürbe wurde.

Die Zusammensetzung der Selensäure konnte nicht direkt ausgemittelt werden, aber durch die Bestimmung des Salzsäuregehalts in der Doppelsäure, die ich so eben beschrieben habe, habe ich sie mit ziemlicher Sicherheit finden können. 100 Theile Selensäure enthalten 28,730 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Selenium nehmen 40,33 Theile Sauerstoff auf.

Bei einem Versuche, die Doppelsäure mit Selenium zu sättigen, bis daß sie in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, daß die Doppelsäure noch 3 mal so viel Selenium aufzunehmen fähig ist, als sie vorher enthält. Ich zerlegte eine gewogene Portion davon mit Wasser, und wog das unaufgelöst zurückgebliebene Selenium. Es überstieg um ein Weniges, 3 mal das in dem vom Wasser aufgelösten Theile sich befindliche; aber es fand sich, wenn nach dem Trocknen das Filtrum gewogen werden sollte, daß dieses, wie gewöhnlich, von der Einwirkung der Salzsäure, die sich nicht durch Auswaschen völlig entfernen ließ, mürbe geworden war. Wenn also diese Verbindung ein salzsaures Selenoxyd, und nicht eine Auflösung von Selenium in salzsaurem Selenoxyd ist, so ist das Selenium in diesem Oxyde nur mit $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff verbunden, als in der Säure.

Die Selensäure wird sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von Selensäure mit Salzsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Salzsäure-Superoxydul. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selenium wird allmählig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die

flüssige Selensäure mit Schwefelsäure gemischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht das Niederschlagen nur sehr langsam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit etwas Schwefel oder Arsenik aufgelöst, so wird das Selenium äußerst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selenium läßt, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Selenium zurück.

Die beste Methode, Selenium aus Selensäure oder selensauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schweflichtsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie, schweflichte Säure, durch welche das Selenium nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist Anfangs klak, fängt nachdem an gelb zu werden, wird trübe, erhält darauf zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selenium wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, muß man die Flüssigkeit kochen, und zwar muß dieses Kochen eine halbe Stunde fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schweflichtsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schweflichter Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis daß die Salpetersäure von der schweflichten Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, das trockene Salz aufgelöst und das Niederschlagen mit schweflichter Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, daß, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak gemischt und erhitzt wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selenium zurückläßt. Man verliert aber bei dieser

Operation immer ein wenig Selenium, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, daß die in der Retorte sich befindliche obere Salzschicht unzersetzte Selensäure enthält, so daß die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schweflichtsaurem Gas niedergeschlagen wird. Ich habe zugleich immer bei dieser Reduction bemerkt, daß sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selenium sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Gases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selenium gemengt, und die sich während der Reduction entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Selenwasserstoff. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; diese ist Selenkalium. Mischt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so schlägt sich eine Portion Selenium nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch von Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Salzsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selenium in losen Flocken ab, und Selenwasserstoffgas entwickelt sich. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Salzsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selenium herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus die-

sem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas angeschwängerte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählig von oben an trübe, färbt sich roth und setzt Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem ich diese Säure zugesetzt hatte, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, daß das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas als von Schwefelwasserstoffgas erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas angeschwängertes Wasser riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, daß das Wasser mehr davon aufnimmt als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einem Wasser, das mit Selenwasserstoff angeschwängert ist, niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hievon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird es sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selenium dringt so in poröse, besonders organische Stoffe ein, daß es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann.

Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, daß sogar ein Stück von einer dünnen Cautschukröhre, die bei einem Versuche, Selenwasserstoffgas zu bereiten, angewandt wurde, nach beendigtem Versuche queer durch die ganze Masse roth geworden war.

Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt Selenwasserstoffgas sehr heftige Wirkungen hervor, von denen es scheint, als wenn sie leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu fühlen, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von kieselhaltigem, flußsaurem Gas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich gewaltsamer. Die Augen werden augenblicklich roth; der Geruch ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, als eine Gasblase, vielleicht nicht größer als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher hereingekommen war, hatte ich für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, daß ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder; aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt in zwei Wochen an.

Ein anderes Mal, als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht hielt, wodurch ein unbedeutender hepatischer Geruch sich um ihn verbreitete, trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorium. Ich fühlte darauf ein schwaches Stechen in der Nase, erhielt rothe Augen und einen gelinden Schnupfen, aber in unbedeutendem Grade. Es stellte sich dagegen nach einer halben Stunde ein sehr peinlicher, trockener Husten ein, der von Zeit zu Zeit wiederkam. Dieses dauerte mehrere Tage mit einem geringen Auf-

hu-

husten, wobei der schleimige Stoff ganz so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome wurden aber durch ein über die Brust gelegtes Zugpflaster vertrieben. Ich glaube inzwischen versichern zu können, daß die Quantität Selenium, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Organe des Athemholens wirkte, kleiner gewesen war, als es von irgend einem anderen schädlichen Körper erfordert wird, um merkliche Wirkungen hervorzubringen.

Um die Zusammensetzung von Selenwasserstoff zu bestimmen, leitete ich Selenwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, welches vorher durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit war. Der dabei gebildete Niederschlag wurde eingesammelt, mit kochendem Wasser wohl gewaschen, und bei einer Temperatur getrocknet, die + 100° weit überstieg.

Durch Analyse dieses Niederschlags fand ich, daß 100 Theile des Silbers sich mit 36,78 Theilen Selenium verbunden hatten, und da das Silber 7,898 Theile Sauerstoff aufnimmt, so müssen diese bei der Reduction 0,836 Theile Wasserstoff aufgenommen haben. Der Selenwasserstoff hat also demzufolge eine völlig gleichförmige Zusammensetzung mit Schwefelwasserstoff.

Das Selenwasserstoffgas bestehet, dieser Untersuchung nach, in 100 Theilen aus 97,56 Theilen Selenium und 2,44 Theilen Wasserstoff.

Schwefelselenium. Selenium kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 pro Cent, macht es leicht flüssiger, röther von Farbe, und durchsichtig. So lange das Gemenge sich heiß erhält, ist es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird, anderer Seits, ein Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so ver-

binden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmuzzige, orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselenium beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium zu erhalten, ist eine Auflösung von Selensäure, mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, und erhält eine schöne citronengelbe Farbe; aber das Schwefelselenium setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge warm gemacht wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselenium schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu zerfließen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluß. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselenium wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hie und da röthliche Flecken, und behält das Selenium sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selenium frei. Schwefelselenium wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien und von Hydrothionalkali aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelgelb. Säuren schlagen Schwefelselenium nieder.

Wird Schwefelselenium in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schweflichter Säure, und zu diesem mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so

entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

Das Schwefelselenium ist in der Zusammensetzung mit der Selensäure proportional. 100 Theile Selenium nehmen darin $80\frac{3}{4}$ Theile Schwefel auf. Ob sich das Selenium mit dem Schwefel in anderen Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt.

Phosphorselenium. Läßt man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird jenes aufgelöst, und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselenium in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, ins Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemenge überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit dem Selenium verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe, und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselenium mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selenium ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selenium ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selenium und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selenium mit Cyankalium mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, bin ich veranlaßt zu glauben, daß eine solche Verbindung wirklich statt

findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog seyn dürfte.

Selenmetalle. Selenium verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Daß nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selenium, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, daß mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung hervorbringen müßten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, daß das Selenium abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Selenmetalle haben beinahe dieselbe äußeren Kennzeichen, wie die geschwefelten Metalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selenium nur langsam mit schwacher, azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selenium durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer wie das Selenium allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenqueckfilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selenium mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selenium in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoff niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Seleniums übergeht, und eine Verbindung

zurückläßt, welche, so wie ich es weiterhin erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Dann erst kommt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selenium zu mischen, und den Ueberschuß durch Destilliren zu entfernen.

Selenkalium. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuerentwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen läßt und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas, und schlagen Selenium nieder.

Wird Selenium mit einem Ueberschuß von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuß des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr ins Weinrothe schillernde Farbe.

Selenium hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, daß wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selenium in Pulverform mit einer concentrirten

Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, daß sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten, klaren Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas eine Portion Selenium niedergeschlagen, ein Beweis, daß sich bei dieser Auflösung eine Portion Selensäure zugleich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wird also ein Theil des Kali's vom Selenium reducirt, auf dessen Kosten die Selensäure erzeugt wird; aber es entsteht hier nicht, wie beim Schwefel, eine niedrigere Säurungsstufe. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selenium dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selenium in einem gläsernen Gefäße mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selenium wird durch Glühen davon nicht verflüchtigt. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selensaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt werden und ein Theil in selensaures Kali verwandelt wird. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit pulverisirtem basischen, kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwikkelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selensaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Quantität Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die

Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschuß von Selenium genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf; aber ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selenium in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Seleniums mit Natrium sind gar nicht untersucht.

Selenammonium. Kaustisches Ammoniak nimmt Selenium eben so wenig als Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen läßt, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und wiederhergestelltes Selenium von einer dunkelbleigrauen Farbe zurückläßt. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden blaßroth. Es dauert lange, ehe sich das Selenium völlig absetzt.

In welchen Verhältnissen das Selenium sich mit den Radikalen der Alkalien verbinden kann, ist, wie oben bemerkt worden, noch nicht untersucht; man sieht aber aus dem Angeführten, daß es mit ihnen mehrere Verbindungsstufen einzugehen im Stande ist.

Selencalcium. Wenn Selenium mit reiner kaustischer Kalkerde gemischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis,

daß sie nicht eine bloße mechanische Mischung von Kalk mit Selenium gewesen ist. Diese Verbindung ist Selencalcium in Maximum, mit selensaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der gegenwärtigen Selensäure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selenium ab, und man erhält Selencalcium im Minimum von hellrothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das mit Selenium in Maximum verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, wenn eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoff in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An den Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Größe derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit queer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden, geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selenium abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selenium im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenmetalle werden von der Luft zersetzt. Das elektropositive Metalle oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensau-

rer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selenium sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selenium auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selenium krystallinisch erscheint. Ein selensaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefäßen setzt sich das reducirte Selenium in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Hydroselensalze. Der Selenwasserstoff hat mit dem Schwefel- und dem Tellurwasserstoff die Eigenschaft gemein, dem Lackmuspapier eine rothe Farbe zu geben, und sich wie eine Wasserstoffsäure mit den Salzbasen verbinden zu können. Diese Verbindungen haben den Geruch und den Geschmack von Hepar, und können also durch diese Kennzeichen von den entsprechenden Hydrothionsalzen nicht unterschieden werden. Sie sind von zweierlei Art. Entweder nimmt die Base nur so viel Selenwasserstoff auf als nöthig ist, um sie in ein Selenmetall zu verwandeln, wobei dann auch nur ein Selenmetall gebildet wird, oder sie nimmt noch einmal soviel Selenwasserstoff auf, und bildet eine Verbindung von Selenmetall in Minimum mit Selenwasserstoff, worin das Metall und der Wasserstoff gleichviel Selenium enthalten. Diese Salze geben der Haut, nach der ungleichen Intensität des Färbestoffs, eine schwarzbraune oder gelbe Farbe, die nicht abgewaschen werden kann.

Die Hydroselensalze sind farbenlos, sie färben sich aber roth in der Luft, indem der Wasserstoff sich oxydirt und ein Selenmetall, das doppelt so viel Selenium als das im Minimum erhält, gebildet wird. Diese Verbindungen sind noch nicht genau untersucht.

Die beste Art, die Hydroselensalze zu erhalten, ist, wenn man Seleneisen in Salzsäure auflöst und in einem kleinen Woulfischen Apparat das Gas in eine Auflösung der Base leitet, die damit gesättigt werden soll. Das Gas wird völlig aufgelöst, und man erleidet hierbei keinen solchen Verlust von

uneingesogenem Gas, als wenn man Hydrothionsalze auf gleiche Weise bereitet. Ich habe nicht versucht, andere, als Hydroselenammonium und Hydroselencalcium, zu erhalten. Ich leitete Selenwasserstoffgas in eine Glocke über Queckſilber, die mit Ammoniakgas zur Hälfte gefüllt war. Als die Gase sich trafen, wurden sie in der Form eines weissen Rauchs condensirt; dieser Rauch legte sich aufs Glas und bildete eine blaßrothe, nicht im geringsten krystallinische Masse. Ob diese Farbe von atmosphärischer Luft herrührte, die im Ammoniakgas eingemengt seyn konnte, kann ich nicht entscheiden. Die Verbindung röthete sich geschwind in der Luft. Wasser löste sie mit dunkelrother Farbe auf.

Ich fand, als Selenwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung durch Kalkwasser geleitet wurde, daß sich die Flüssigkeit zuerst trübte und ein fleischrothes Pulver absetzte; sie wurde darauf klar, farbenlos und erhielt sich so, obgleich eine Quantität Selenwasserstoffgas nachher davon eingesogen wurde. Die erste Trübung rührte sehr deutlich von einer Zersetzung des Selenwasserstoffs, durch die im Kalkwasser enthaltene atmosphärische Luft, her. Die klare, farbenlose Flüssigkeit, die in einer Flasche war stehen geblieben, die ich als luftdicht zugepfropft ansah, fing nach ein Paar Tagen an von oben roth zu werden, ohne daß sich die Flüssigkeit trübte, und dieses nahm zu, bis daß sie durch ihre ganze Masse eine dunkelrothe Bierfarbe erhalten hatte. Nachdem dieses geschehen war, fing ein dunkelrothbraunes Häutchen sich an der Oberfläche zu bilden an, und dieses nahm zu, bis daß nach Verlauf von 3 Wochen alles Selenium, in Form von Selencalcium, niedergeschlagen war, wovon ein Theil, auf der beim Selencalcium angeführten Weise, auf der inwendigen Seite des Glases in kleinen Krystallen anschoß.

Sowohl Baryt- und Strontian-, als Talkerde, geben mit dem Selenwasserstoff auflösliche Verbindungen. Das Hydrat der Talkerde wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit

Wasser mischt, worein Selenwasserstoffgas geleitet wird. Hydroseleuammoniak schlägt die Salze der übrigen Erden mit fleischrother Farbe, und die der Thonerde mit dunkelrother Farbe nieder.

Wird Selenium mit trockenem Cyankalium und Cyaneisen gemischt und geschmolzen, so entbindet sich Stickstoffgas mit etwas Selenkohlenstoff, und man erhält, nebst unauflöslichem Seleneisen, ein in Wasser auflösliches Selenio-Cyanur von Kalium. Die Auflösung enthält kein Eisen, und zur Syrupsdicke abgeraucht, setzt sie das wasserfreie Selenio-Cyanur in Krystallen ab, welche denen des Sulfo-Cyanurs ähnlich sind. Sie ertragen beim Ausschluß der Luft eine höhere Temperatur. Von Säuren werden sie zersetzt und Selenium daraus gefällt. Was dabei aus dem Cyanogen wird, und welche Verbindungen daraus entstehen, ist noch nicht untersucht. Man weiß nur, daß das Selenio-Cyanur des Kaliums eben so von Salzen mit schwächeren Basen, wie von freien Säuren, zerlegt wird.

Selenium hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Senium in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehen. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert im Gestehen ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Selensaure Salze. Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als von der Salzsäure. Sie verjagt durch ihre geringere Flüchtigkeit sowohl Salzsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber

sie muß dagegen, durch ihre eigene Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsenikſäure und der Borarsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arsenikſäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Base besitzen, so wie die phosphorsauren, arsenikſauren und borarsauren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal soviel Sauerstoff als die Base, und ihre Sättigungs-Capacität ist = 14,37. Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt soviel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Queckſilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten Sättigungsstufe, die ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, enthält die Säure viermal soviel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der Selensäure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis daß die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sättigungsstufe, die ich Quadriseleniat nennen will, ist die Base mit 8 mal soviel Sauerstoff, als im neutralen, verbunden. Ich weiß wenig mehr von dieser Klasse von selensauren Salzen, als daß sie mit einigen Basen, besonders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die Selensäure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd

kann man durch Digestion mit kaustischem Ammoniak kein basisches, selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurückläßt. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegenheit gehabt, das relative Verhältniß der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selensaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äußerst gelinde gebrannt werden, einer partiellen Zersetzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brennbaren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Behandlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpapier, einmengen kann. Es wird ein kleiner Theil der Selensäure zersetzt, und Selenium bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und Säuren schlagen daraus Selenium nieder; und wenn die Erdsalze in Salzsäure aufgelöst werden, bleibt Selenium in rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selensaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selenium reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher demjenigen der salzsauren und phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist.

1. Selensaures Kali. Das neutrale Salz ist beinahe

in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung, bis zur Consistenz des Honigs, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefäßes ab. Es schießt während des Erkaltens der Flüssigkeit nicht an, sondern es muß fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen schroffen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer fließt es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiß im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich.

Das Biseleniat schießt nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so daß sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab.

Das Quadriseleniat ist nicht zum Anschießen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerfließt es sehr schnell.

2. Selensaures Natron. Das neutrale Salz löst sich mit der größten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Auflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emailleweißen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst.

Das Biseleniat schießt erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird. Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die aus concentrischen Strahlen beste-

hen. Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser, und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung weiß, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Selensäure als ein weißer Rauch, und läßt endlich das neutrale Salz zurück.

Das Quadriseleniat schießt in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

3. Selensaures Ammoniak. Man erhält das neutrale Salz, wenn Selensäure in einem kleinen Ueberschuß von concentrirtem Aetzammoniak aufgelöst wird und man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäße an einem warmen Orte stehen läßt. Es schießt dabei allmählig an, und die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

Das Biseleniat bildet sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft.

Das Quadriseleniat wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschiessen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerfließt es bald wieder in der Luft.

Wird selensaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefäße erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, daß der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickstoffgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig Quadriseleniat sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden fließt geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens

bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

4. Selensaure Baryterde. Die neutrale Verbindung ist ein in Wasser unauflösliches, weißes Pulver, welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in Selensäure, als in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

Das Biseleniat erhält man, wenn so lange kohlensaure Baryterde in Selensäure aufgelöst wird, bis ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schießt das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrisch-strahlicht zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschuß von Säure, außer dem im Biseleniat enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schießt sie in einer emaille-weißen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

5. Selensaure Strontianerde. Das neutrale Salz ist ein unauflösliches weißes Pulver. Man erhält das Biseleniat, wenn kohlensaure Strontianerde so lange von Selensäure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr statt findet. Es setzt sich bei einem allmähligen Abdampfen, in der Form einer emaille-weißen, wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab, und diese läßt sich sogar in kochendes Wasser, nur sehr langsam, auflösen. Das trockene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschuß von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

6. Se-

6. Selensaure Kalkerde. Das neutrale Salz ist schwerauflöslich, und es wird niedergeschlagen, wenn kohlensaurer Kalk in Selensäure aufgelöst wird. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlensaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufbrausen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so daß das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurer Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann.

Das Biseleniat ist in Wasser auflöslich und schießt bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geglüht wird.

7. Selensaure Talkerde. Die Selensäure zerlegt kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwerauflösliches, neutrales Salz, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schießt aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergrösserungsglase theils als kleine vierseitige Tafeln, theils als kleine vierseitige Prismen zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weiß wie Emaille. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird.

Das Biseleniat erhält man, wenn das Vorhergehende in Selensäure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

8. Selensaure Thonerde. Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn salzsaure Thonerde, die durch Abdampfung ihre überschüssige Säure verloren hat, in Wasser aufgelöst und mit dem Biseleniat des Ammoniaks gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch Selensäure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selensaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver. Dieser Niederschlag giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure.

Das Biseleniat wird erhalten, wenn das Vorhergehende oder das Hydrat der Thonerde in Selensäure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farbenlosen, wasserklaren Masse ein.

9. Selensaure Beryllerde ist ein weißes, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich und trocknet, während des Abdampfens, zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nachher Risse erhält. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

10. Selensaure Yttererde bildet einen weißen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Selensäure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weißes Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser und dann die Säure abgiebt.

11. Selensaure Zirkonerde ist ein weißes, unauflösliches Pulver; sie wird nicht von Selensäure aufgelöst und im Brennen zersetzt.

Das Daseyn eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während daß er verschiedene charakteristische Eigenschaften, die man als dem Metalle hauptsächlich eigenthümlich ansah, z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere ebenso wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und den Wärmestoff zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klas-

sen giebt, auch wohl erwarten können, daß keine solche in ihren äußeren Charakteren zu finden seyn möchten. Wir haben gesehen, daß von allen Körpern Selenium dem Schwefel am meisten und dann dem Tellurium ähnelt, so daß es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selenium gezählt werden muß, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse brennbarer einfacher Körper, für welche ich den Namen Metalloïde vorgeschlagen habe, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig seyn, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist und Selenium so viel von den Eigenschaften beider hat, daß es mit gleichem Rechte zu der einen als zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu seyn, nachdem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, daß, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selenium diesen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jedem Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muß, so glaube ich, daß es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen (es sind diejenigen, welche Säuren bilden) aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Arsenik (Arsenicum).

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus

verschiedenen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wußte, daß weißes Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weißes Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäßes und bildet eine stahlgraue, metallisch-glänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weißes Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Fluß mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, daß der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten, wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches man in den Offizinen oft unter dem Namen Scherbenkobalt erhält, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der größte Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Nickel, bisweilen auch ein wenig Silber zurückbleibt. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist nach Lavoisier 5,76 und

nach Bergmann 8,31. Es wird bei 180° verflüchtigt ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schießt bei ihrer Condensation in tetraëdrischen Krystallen an. Man behauptet, daß es unter starkem Druck soll geschmolzen werden können, und daß es, einmal flüssig, in Formen ausgegossen werden könnte. Es ist sehr spröde und läßt sich leicht zu Pulver bringen. In der Luft läuft es mit schwarzer Oberfläche an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit überoxydirt-salzsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äußerst gewaltsam verbrennt. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenichte Säure verwandelt.

Das Arsenik hat drei bekannte Oxydationsstufen: Suboxyd, arsenichte Säure und Arsenikſäure.

Das Suboxyd wird erhalten, wenn das Arsenikmetall sich in der Luft oxydirt, wobei es bisweilen nur an der Oberfläche schwarz wird, bisweilen zum schwarzen Pulver zerfällt. Das Metall hat dann und wann diese Neigung in so hohem Grade, daß es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Zuweilen habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, daß es sich in offenen Gefäßen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Arseniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagern im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenichte Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergießt man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenichte Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Wird metallisches Arsenik mit salzsaurem Queckſilberoxydul destillirt,

so erhält man ein dunkelbraunes Sublimat, welches in dünnen Lagern gelb oder roth ist, und es bleibt ein Arsenikamalgama in der Retorte zurück, das bei stärkerer Wärme auch sublimirt wird. Das dunkele Sublimat, noch einmal mit Arsenik gemischt und aufs neue sublimirt, wird nicht verändert. Es ist ein Doppelsalz von salzsaurem Queckſilberoxydul und salzsaurem Arsenikoxyd; aber es ist ungewiß, ob es dasselbe Oxyd enthält, welches sich bildet, wenn das Metall zerfällt. Es kann durch Alkali nicht abgeschieden werden, denn wenn das Doppelsalz mit einem Alkali behandelt wird, so oxydirt sich das Arsenik noch höher auf Kosten des Queckſilberoxyduls, es wird eine Portion Arsenik zugleich reducirt, das Alkali nimmt Salzsäure und arsenichte Säure auf, und es bleibt ein Arsenikamalgama unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arsenikſuboxyds ist noch nicht bekannt.

Die arsenichte Säure wird allgemein weißer Arsenik genannt. Sie kommt sehr selten im Mineralreich vor; aber sie macht dagegen eine gewöhnliche Handelswaare aus, die man bei der Bereitung von Zaffer oder Schmalz aus arsenikhaltigen Kobalterzen erhält. Die arsenichte Säure wird bei der Röstung dieser Erze erhalten und folgt dem hinaufsteigenden Rauch, aus welchem sie condensirt und in großen Behältern, an deren inwendigen Seiten sie sich absetzt, aufgefangen wird. Sie ist weiß, hat glasigen Bruch, einen herben und etwas scharfen Geschmack, der nachher süßlich ist. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchgeruch gehört bloß dem metallischen Arsenik und wird durch Zusatz von brennbaren Stoffen leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht geschlossenen Gefäßen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 eigenth. Gewicht, welches in der Luft allmählig wieder weiß und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefäßen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu verflüchtigen. Unter fortwäh-

render Hitze sublimirt sie sich als ein weißes Pulver, welchem man, indem man es bei einer mäßigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenichte Säure in geräumigen Gefäßen langsam sublimirt, so schießt sie immer in Krystallen an, deren Form ein regelmäßiges Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Sie wird in Wasser nur sehr schwer und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arsenichter Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne daß die unvollkommene Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $\frac{1}{12}$ oder $\frac{1}{13}$ ihres Gewichts weißen Arsenik. Bucholz hat gefunden, daß 1 Theil arsenichte Säure bei + 100° $12\frac{1}{3}$ Theile Wasser, bei + 60° 22 Theile, bei + 80° 50 Theile und bei + 10° 66,6 Theile sättigt. Das aus der Auflösung Krystallisirende nimmt die Form von regelmäßigen Octaëdern an, die kein Wasser enthalten. Die arsenichte Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, weder im trocknen, noch im aufgelösten Zustande. Sie besteht aus 100 Theilen Arsenik und 31,907 Theilen Sauerstoff, enthält also 24,18 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 8,06.

Die arsenichte Säure hat eine große Verwandtschaft zur Salzsäure. Sie wird von gewöhnlicher Salzsäure in Menge aufgelöst, und mit wasserfreier Salzsäure giebt sie eine dicke, ölähnliche Flüssigkeit. Man erhält sie, wenn 1 Theil arsenichte Säure mit $1\frac{1}{2}$ Theilen rothgebrannten Eisenvitriol und 3 Theilen abgeknistertes Kochsalz gemischt und destillirt wird. Man erhält dabei in der Vorlage zwei Flüssigkeiten: a) eine dickere wasserfreie, die beinahe der Butter ähnelt, braun und durchsichtig ist, und woraus Wasser arsenichte Säure abscheidet,

und b) eine dünnere, gelbe, wasserhaltige Flüssigkeit, die weniger arsenichte Säure und mehr Salzsäure enthält. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Theil metallisches Arsenik mit 6 Theilen salzsaurem Queckſilberoxyd gemischt und destillirt wird. Es geht dann eine dampfende, dickflüssige Flüssigkeit (butyrum arsenici) in die Vorlage über. Sie wird auch erhalten, wenn man Arsenik in gasförmigem Salzsäuresuperoxydul erhitzt, wobei es sich entzündet und zu dieser Verbindung verbrennt. Diese Flüssigkeiten sind Doppelsäuren, analog mit der, die man aus phosphorichter Säure und Salzsäure erhält, oder nach der andern Theorie sind sie Verbindungen des Arseniks mit Chlor. Wird metallisches Arsenik mit Jodsuperoxyd behandelt, so verbinden sie sich. Ist letzteres vorwaltend, so hat die Verbindung eine dunkel purpurrothe Farbe. Sie wird vom Wasser aufgelöst. Mit verschiedenen Pflanzensäuren kann die arsenichte Säure verbunden werden, ohne daß diese Verbindungen deßwegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich muß jedoch anführen, daß die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenichte Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Wird trockenes essigsaures Kali mit gleichen Theilen weißen Arsenik destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arsenichter Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so großer Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, daß sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arsenichter Säure ausstößt.

Die arsenichte Säure wird in Gewerben und Künsten sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Bereitung des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzeneimittel und zur Bereitung von Operment und Schee-

leſchem Grün. Der Handel mit arſenichter Säure iſt immer unter ſehr-ſtrenge Aufſicht geſtellt, und es iſt anderen nicht erlaubt, dieſe Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor geſetzlichen Behörden zeigen können, daß ſie für ihre Gewerbe oder Handthierungen unentbehrlich iſt. Im entgegengeſetzten Fall iſt ſowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer ſehr ſtrengen geſetzlichen Verantwortung verbunden.

Die Arſenikſäure wurde von Scheele entdeckt. Man erhält ſie, wenn 8 Theile arſenichte Säure mit 2 Theilen concentrirter Salzſäure von 1,2 eigenth. Gewicht gekocht wird, die man mit 24 Theilen Salpeterſäure von 1,25 eigenth. Gewicht in kleinen Portionen verſetzt. Das Gemenge wird im gläſernen Gefäße, bis es die Conſiſtenz von Syrup erhalten, deſtillirt. Die Säure wird darauf in einen Platinatiegel gegoſſen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher es lange erhalten wird, damit alle Salpeterſäure verjagt werde. Im Glühen wird ein Theil der Säure zerſetzt und man erhält eine geſchmolzene Maſſe, die aus Arſenikſäure und aus arſenichter Säure beſteht, und die bei Auflöſung in Waſſer die letztere unaufgelöst zurückläßt. In ſtrengerer Hitze wird ſie gänzlich in Sauerſtoffgas und arſenichte Säure verwandelt.

Die Arſenikſäure trocknet im Abdampfen zur ſyrupähnlichen Maſſe ein, die beim Verjagen des Waſſers undurchſichtig und ſalzähnlich wird. Läßt man die waſſerfreie Säure aus der Luft langſam Feuchtigkeit anziehen, ſo bildet ſie, nach Mitſcherlichs Verſuchen, bei einem gewiſſen Punkt, große Kryſtalle, die noch leichter als der ſalzſaure Kalk zerfließen. Sie iſt eine der ſtärkeren Säuren, und verjagt, unterſtützt durch Wärme, alle flüchtige Säuren. Die Arſenikſäure beſteht aus 100 Th. Arſenik und 53,17 Th. Sauerſtoff, und enthält 34,7 pC. Sauerſtoff. Ihre Sättigungs-Capacität iſt $\frac{2}{5}$ ihres Sauerſtoffgehalts oder 13,88. Der Sauerſtoff in der arſenichten Säure verhält ſich zum Sauerſtoff in der Arſenikſäure wie 3:5,

eben so wie es beim Phosphor der Fall ist. Ob die Arsenikſäure, ſo wie die Phosphorſäure, mit Salzſäure zu einer Doppelſäure verbunden werden kann, iſt noch nicht unterſucht.

Arſenik und Waſſerſtoff. Das Arſenik verbindet ſich mit Waſſerſtoff in zwei Verhältniſſen: 1) Arſenikwaſſerſtoff in feſter Form, wird erhalten, wenn man bei der Zerſetzung des Waſſers durch die Elektricität ſich des Arſenikmetalls als negativen Leiters bedient. Der Waſſerſtoff, welcher ſich vom Waſſer entwickeln ſollte, verbindet ſich dann mit dem Arſenik und ſcheidet ſich vom Metall in kaſtanienbraunen Flocken ab. Dieſe Verbindung kann geſammelt und getrocknet werden, ohne ſich zu verändern. In Stickſtoffgas kann ſie bis zum braunen Glühen erhitzt werden, ohne eine Zerſetzung zu erleiden. In Sauerſtoffgas entzündet ſie ſich im Erhitzen, brennt und giebt Waſſer und arſenichte Säure. 2) Arſenik-Waſſerſtoffgas wurde von Scheele entdeckt. Man erhält dieſe Gasart, wenn Zinn oder Zink mit feingepulvertem Arſenikmetall gemiſcht und in concentrirter Salzſäure aufgelöst wird. Thénard ſchreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metalliſchen Arſeniks zuſammen zu ſchmelzen, dieſe Legirung darauf mit mehr gepulvertem Arſenik zu miſchen, das Gemenge mit concentrirter Salzſäure zu übergießen und es in einem paſſenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieſes Gas am leichteſten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen ſauren weinſteinſauren Kali und 1 Theil arſenichter Säure miſcht, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen läßt. Man erhält dann einen metalliſchen Regulus, der die Eigenſchaft hat, wenn er mit Waſſer übergoſſen wird, Arſenikwaſſerſtoffgas zu entbinden; man muß ihn daher nicht mit naſſen Händen berühren und ihn in trockenen Gläſern aufbewahren. Um das Arſenikwaſſerſtoffgas vermittelſt dieſer Metallmiſchung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit Waſſer angefüllte, umgeſtürzte, gläſerne Glocke zu bringen, wo

sich dann das Gas nach und nach bildet, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, daß das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden seyn sollte, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, daß man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, verschiedene Quantitäten von Arsenikwasserstoffgas, mit reinem Wasserstoff gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen muß, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht. Diese Gasart ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent; aber bei einer Kälte von 40 Graden wird sie zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäßen aufbewahrt, erleidet sie keine Veränderung. Ihr Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Sie tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn sie weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäßen man oft bei den Versuchen nicht hindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Es wird von luftfreiem Wasser nicht eingesogen; aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält, aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach größtentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich ein gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Mit Sauer-

stoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper angezündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so brennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge anzuzünden. 100 cub. Zoll Arsenikwasserstoff haben nach Stromeyer 61⅓ cub. Zoll Sauerstoffgas nöthig, um zu arsenichter Säure und Wasser völlig verbrannt zu werden. Dagegen schreibt Thénard 2mal so viel Sauerstoffgas als Arsenikwasserstoffgas vor, wenn das Verbrennen vollständig werden soll. Die von Stromeyer und Tromsdorff zur Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung des Gases angestellten Versuche, sind nicht so genau, daß man die Zusammensetzung bis auf die Hunderttheile kennt. Nach Stromeyer's Angaben, die mehr Vertrauen, als die von Tromsdorff, verdienen, besteht es aus ungefähr 90 Theilen Metall und 10 Theilen Wasserstoff. Thénard und Gay-Lussac haben gefunden, daß das Gas so viel Wasserstoff enthält, daß, wenn das Arsenik von anderen Metallen absorbirt wird, reines Wasserstoffgas zu 1,4mal vom Volumen des Arsenikwasserstoffgases zurübleibt. Wenn man in dieser Gasart Schwefel, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die bloße Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend seyn, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Queckſilber das Superoxydul der Salzsäure einläßt, so zündet sich jedes hereinkommende Gasbläschen an, es bildet sich wasserhaltige Salzsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher Arsenikwasserstoff in fester Form ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguß von Gallæpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, Salzsäuresuperoxydul und von kochendheißer Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenichte Säure oder Arsenikſäure. Von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenichte Säure niedergeschlagen. In diesen Fällen bleibt ein mit dem des Arsenikwasserstoffgases gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Dieses widerspricht aber offenbar den Resultaten, die Gay-Lussac und Thénard erhalten haben, und verdient also eine nähere Prüfung. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich salzsaures Queckſilberoxyd aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $\frac{1}{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, scheidet sich sogleich ein Häutchen von arsenichter Säure, mit salzsaurem Queckſilberoxydul vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Queckſilber und Arsenik besteht, und welches sich allmählig oxydirt und dunkeler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüſſigkeit aufgehört hat, bleibt reines Wasserstoffgas zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenichte Säure, wenn die Menge des Queckſilbersalzes hinreichend gewesen ist; hat aber dieses nicht statt gefunden, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgama von Queckſilber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats

geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Kupferoxydsalze werden von dieser Gasart zu Oxydulsalzen reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch, theils in Verbindung mit Kupferoxyd als arsenichte Säure abgesetzt.

Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und größere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpentinöl besonders stark darauf. Das Arsenik wird oxydirt und condensirt. Das Oel wird dick, milchicht, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weißer Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpentin riechen.

Schwefelarsenik. Das Arsenik kann, so wie der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunklere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik es enthält, je schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemenge, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dieses ist nicht ein Gegenbeweis, daß Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur daß alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon drei bestimmte Verbindungen, nämlich: 1) Schwarzes Schwefelarsenik, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäßen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhn-

liches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. 2) Rothes geschwefeltes Arsenik. Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arsenichter Säure, die in Ueberschuß zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Sie enthält 29,96 pC. Schwefel, oder 100 Theile Arsenik nehmen darin 42,85 Theile Schwefel auf. Realgar wird zur Bereitung des sogenannten weißen indischen Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar genau gemischt und entzündet werden. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches in der See auf einen Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater einen ungewöhnlichen Glanz hervorzubringen. 3) Gelbes geschwefeltes Arsenik wird erhalten, wenn eine Auflösung von arsenichter Säure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citronengelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, schmilzt er erst und wird darauf sublimirt. Wenn man dabei mit einer größeren Portion auf einmal operirt, findet man, daß das, was zuletzt überdestillirt, reicher an Arsenik ist, als das zuerst übergegangene. Wird es in offenen Gefäßen erhitzt, so brennt es mit einer blaßblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch der schwefelichten Säure und weißem Rauch. In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenichte Säure, die auf Kosten der im Gefäße befindlichen Luft gebildet wird.

Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des Vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Sie wird in der Mineralogie Auripigment oder Operment genannt. Gelbes Schwefelarsenik, sowohl das natürliche als das künstlich bereitete, welches gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von 25 Theilen weißen Arsenik und 18 Theilen Schwefel bereitet wird, dient als eine Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel. Mit letzterem trocknet es spät und hat einen unangenehmen Geruch, es schwärzt auch die Bleifarben, die in der Nähe desselben sich befinden. Es enthält 39,08 pC. Schwefel. 100 Theile Arsenik verbinden sich darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel als im Vorhergehenden, d. i. mit 64,27 Theilen, und es ist also der arsenichten Säure proportional. Das rothe muß folglich einer niedrigeren Oxydationsstufe des Arseniks entsprechen, worin das Metall mit nur $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff, wie in der arsenichten Säure, verbunden ist. Es scheint keine der Arsenikſäure entsprechende Verbindungsstufe zwischen Arsenik und Schwefel zu existiren, denn eine Auflösung von Arsenikſäure wird von Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, und wenn man feuchte Arsenikſäure in fester Form dem Schwefelwasserstoffgas aussetzt, so wird zwar die Säure zersetzt und das Gas absorbirt, aber es scheint, als wäre die Verbindung ein mechanisches Gemenge von Schwefel mit gelbem Schwefelarsenik, welches mit Hinterlassung von Schwefel in Aetzammoniak aufgelöst wird. — Laugier hat nach einer von Haüy geäußerten Vermuthung, hinsichtlich der dem Ansehen nach ähnlichen Krystallform der beiden letzteren Schwefelungsstufen des Arseniks, zu zeigen gesucht, daß sie Verbindungen von der arsenichten Säure und einem Schwefelarsenik wären, worin 100 Theile Metall 71,3 Theile Schwefel aufnehmen. Offenbar war die von Laugier erhaltene arsenichte Säure durch Röstung gebildet; denn als ich seinen Versuch im luftleeren Raume wiederholte, entstand keine Spur davon, und es verdient versucht

sucht zu werden, ob Schwefelarsenik durch Röstung immer anfangs mehr Arsenik als Schwefel verliert, bis daß das Rückständige die von Laugier angegebene Zusammensetzung erhält, die jedoch nicht mit der Lehre von bestimmten Proportionen übereinzustimmen scheint, wenn sie nicht eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen ist, wovon die eine der Arsenikſäure und die andere der arsenichten Säure proportional wäre, und worin die erstere doppelt so viel Schwefel als die letztere enthielte.

Schwefelarsenik mit Schwefelalkalien. Das gelbe Schwefelarsenik verbindet sich leicht mit den ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle. Vom Schwefelkalium wird es mit der größten Leichtigkeit aufgenommen, bis daß dieses so viel davon gebunden hat, daß das Arsenik 3 mal so viel Schwefel wie das Kalium enthält. Diese Verbindung ist in Alkohol schwerauflöslich, und schlägt sich durch Zusatz davon in Form einer dicken, ölähnlichen, gelben Flüssigkeit nieder. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn gelbes Schwefelarsenik mit kaustischem Kali digerirt wird; sie enthält aber alsdann auch arsenichtsaures Kali. Säuren schlagen daraus gelben Schwefelarsenik nieder. Im ersten Fall entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoff durch die Zersetzung des Schwefelkaliums, im letzteren aber nicht, weil der Schwefelwasserstoff und die arsenichte Säure einander zerlegen. Ammoniak löst das gelbe Schwefelarsenik leicht auf und giebt die nämliche Verbindung. Die Auflösung ist beinahe farbenlos. Das Schwefelarsenik setzt sich durch Verdampfen des Ammoniaks wieder ab. Braconnot schlug vor, diese Auflösung als Färbungsmittel zu gebrauchen. Man sollte das Zeug in die Flüssigkeit tauchen, und es dann in der Luft trocknen lassen. Es wird schön gelb, aber die Farbe sitzt an dem Zeuge nicht fest, sondern läßt sich mit bloßem Wasser ganz auswaschen. Mit Erdsalzen gemischt, erhält man ähnliche Verbindungen; diese sind aber im Wasser schwerauflöslich, und schlagen sich daher aus concentrirten Auf-

lösungen in Form eines gelben Pulvers nieder, das man durch schwachen Weingeist abwaschen muß, um zu verhindern, daß es sich während des Waschens nicht auflösen möge. Mit den Metallsalzen bekommt man auch entsprechende Niederschläge, aber wenn man Oxydhydrate mit dieser Auflösung digerirt, werden die dadurch entstandenen Verbindungen nicht immer von einer proportionalen Zusammensetzung, weil sich ein Theil des Arseniks in Arsenikſäure verwandelt, und also mehr Metall aus dem Oxyd hergestellt wird.

Digerirt man die Auflösung von gelbem Schwefelarsenik in Schwefelkalium mit einem Ueberschuß von Schwefelarsenik, so verändert dieser seine Farbe, wird nach und nach roth, und verwandelt sich endlich ganz in rothes Schwefelarsenik. Dieses geschieht, indem das Schwefelkalium mehr Schwefel von dem unaufgelösten aufnimmt, und entweder eine noch höhere Schwefelungsstufe des Arseniks bindet, oder in Maximum geschwefelt wird. Was von diesen beiden statt findet, ist nicht untersucht. Man könnte vermuthen, daß dabei eine der Arsenikſäure proportionale Schwefelungsstufe mit dem Schwefelkalium in Verbindung tritt.

Auch das rothe Schwefelarsenik kann sich mit dem Schwefelkalium verbinden, obgleich weit schwieriger. Digerirt man fein gepulvertes Rauschgelb mit Schwefelkalium oder mit kaustischem Kali, so wird es, wie vorhin gesagt, bald schwarz, und wenn man dann die Auflösung mit einer Säure sättigt, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Setzt man aber die Digestion weiter fort, so löst sich endlich auch das schwarze Schwefelarsenik auf, und dann schlagen die Säuren daraus rothes Schwefelarsenik nieder.

Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Man erhält auch diese Verbindung, wenn Phosphor und arsenichte Säure zusammen-

gekocht werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muß unter Wasser aufbewahrt werden.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden davon spröde, und die schwerschmelzenden leichtflüssiger.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selenium aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, sie ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig als jeder ihrer Bestandtheile, weswegen, was man von dem einen oder anderen in Ueberschuß zugesetzt hat, durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik in Maximum zu seyn scheint, das Rückständige fließt nachher bei fortgesetztem, gelinden Glühen ohne Aufwallung. In voller Weißglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich ins Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, zerfällt sie; das Kalium wird zu Kali oxydirt; es entwickelt sich Wasserstoff, und das Arsenik verwandelt sich zu braunem Arsenikwasserstoff, welcher in Flocken abgeschieden wird.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zur Säure oxydirt, und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äußerlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun, und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie nicht Arsenikkali ist, sondern eine Verbindung von arsenikfau-

rem Kali mit Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt einige Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann aus einem Gemisch von Kali und arsenikſaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung dieses Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, daß man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali keinen Arsenikwasserstoff erhält, weil die Temperatur dabei so hoch ist, daß dieses Gas zersetzt wird. Gay-Lussac fand, daß, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu anderen Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebraunt wird.

Wird Arsenik mit fetten Oelen gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Salzbasen. Die beiden Säuren des Arseniks geben eigene neutrale, basische und saure Salze. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstoßen, und wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und in einer am Ende zusammengeschmolzenen gläsernen Röhre erhitzt werden, metallisches Arsenik geben. Man unterscheidet, ob sie arsenichte Säure oder Arsenikſäure enthalten, daran, daß, wenn die arsenichtsauren Salze für sich in einer solchen Röhre strenge erhitzt werden, ein Theil der arsenichten Säure sich in Krystallen sublimirt, die letzteren dagegen ihre Säure behalten, wenn

sie nicht von der Base zum Theil reducirt wird, welches mit einigen arsenikſauren Oxydulſalzen geſchieht. In verdünnter Salzſäure aufgelöst, geben die Salze der arſenichten Säure mit Schwefelwaſſerſtoffgas einen bedeutenden gelben Niederſchlag; die arſenikſauren dagegen geben damit kein Schwefelarſenik. Dieſe beiden Säuren machen, in ihren Verbindungen mit Salzbaſen, dieſelbe merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel, wie die Säuren des Phosphors, daß nämlich der Sauerſtoff in der Säure nicht immer ein Multipel nach einer ganzen Zahl vom Sauerſtoff in der Baſe iſt. So iſt z. B. in den neutralen arſenichtſauren Salzen der Sauerſtoff der Baſe $\frac{1}{3}$ des Sauerſtoffs der Säure, aber in den baſiſchen $\frac{2}{3}$; in den neutralen arſenikſauren Salzen iſt der Sauerſtoff der Baſe $\frac{2}{5}$ vom Sauerſtoff in der Säure; und in den noch mehr baſiſchen $\frac{3}{5}$ davon. In den ſauren Salzen iſt er $\frac{1}{5}$ des Sauerſtoffs der Säure. Dieſe Verhältniſſe ſind dieſelben, welche bei den Säuren des Phosphors ſtatt finden. Auch hat Mitſcherlich zu den vorher bekannten Aehnlichkeiten zwiſchen Arſenik und Phosphor die höchſt merkwürdige hinzugefügt, daß die entſprechenden phosphorſauren und arſenikſauren Salze ſich gewöhnlich mit einer proportionalen Quantität Waſſer verbinden, und daß ſie ganz dieſelbe Kryſtallform annehmen, ſo daß es für die Figur der Kryſtalle ganz gleichgültig iſt, ob das Radikal der Säure Arſenik oder Phosphor iſt, wenn nur die anderen Beſtandtheile ſich in derſelben relativen Sättigungsſtufe befinden. Ein Umſtand, woraus Mitſcherlich für die chemiſche Proportionslehre ſehr wichtige Reſultate gezogen hat, die ſich auch bei andern Körpern beſtätigt haben, daß nämlich:

1) die Form der zuſammengeſetzten Körper von der Anzahl oder dem Verhältniß der kleinſten Theile oder Atome abhängt; und

2) daß die einfachen oder die für einfach angeſehenen Körper in einige wenige Klaſſen zerfallen, und daß alle in derſelben Klaſſe befindliche Körper in ihren Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Partikeln oder Atomen und andere Stoffe von

derſelben Natur dieſelbe Kryſtallform hervorbringen. Es iſt jedoch hier nicht der Ort, mehr von dieſer glücklichen Idee anzuführen, deren Ausführung dem theoretiſchen Theil der Wiſſenſchaft eine reiche Ernte zu verſprechen ſcheint, und wovon der Leſer im dritten Theil eine weitere Auseinanderſetzung erhalten wird.

Arſenichtſaure Salze. Dieſe Salze ſind ſehr wenig unterſucht; die arſenichte Säure iſt eine der ſchwächſten Säuren, und verjagt alſo nur Waſſer und Kohlenſäure aus ihren Verbindungen. Arſenichtſaures Kali und Natron ſind beide in Waſſer auflöslich. Sie werden erhalten, entweder wenn arſenichte Säure mit dem kauſtiſchen Alkali digerirt, oder mit dem kohlenſauren gekocht wird. Kryſtalliſirt kann man ſie nicht darſtellen, ſondern ſie bilden während des Abdampfens eine Art von Gallerte und trocknen nachher zu einer gelblichen Maſſe ein, die beim Glühen einen Theil der arſenichten Säure abgiebt. Arſenichtſaures Ammoniak wird erhalten, wenn arſenichte Säure in kauſtiſchem Ammoniak aufgelöst wird. Es kann nicht abgedampft werden; das Ammoniak verfliegt, und die arſenichte Säure kryſtalliſirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Die arſenichtſaure Erden werden durch doppelte Zerſetzung erhalten. Mit Ausnahme von arſenichtſaurer Stontianerde, die in Waſſer auflöslich iſt, ſind ſie unauflöslich, aber ſie werden nicht ſelten in der Auflöſung zurückgehalten, wenn ſie überſchüſſiges Alkali enthält. Dieſe Reihe von Salzen verdient näher ſtudirt zu werden.

Arſenikſaure Salze. Ich werde bei der Beſchreibung der meiſten dieſer Salze hauptſächlich dem folgen, was Mitſcherlich von denſelben angegeben hat. Arſenikſaures Kali. Man erhält das neutrale Salz, wenn Arſenikſäure mit Kali geſättigt wird. Es bildet eine nicht kryſtalliſirende, zerfließende Salzmaſſe. Dieſes Salz wird auch erhalten, wenn arſenichte Säure mit Kalihydrat zuſammengeſchmolzen wird,

wobei die arſenichte Säure auf Koſten des Waſſers oxydirt, und Waſſerſtoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metalliſches Arſenik. Man erhält das ſaure Salz, wenn man zur Auflöſung des neutralen eben ſo viel Arſenikſäure ſetzt, wie dieſes vorher enthielt, oder wenn dieſe Quantität unbekannt iſt, ſo viel, daß ein darein getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn dieſe Auflöſung abgedampft wird, ſo erhält man große und ſchöne Kryſtalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder iſt. Dieſe Kryſtalle ſind in der Luft unveränderlich. Werden ſie in Waſſer aufgelöst, ſo wird das Lackmuspapier von der Auflöſung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens ſeine blaue Farbe wieder an. Die Auflöſung dieſes Salzes ſchlägt die Erdſalze nicht nieder, weil die ſauren arſenikſauren Erdſalze im Waſſer auflöslich ſind. Man erhält dieſes Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit arſenichter Säure miſcht und die Maſſe bis zum Glühen erhitzt, ſie in Waſſer auflöst und zur Kryſtalliſation abdampft. Die Kryſtalle enthalten eine Quantität Kryſtallwaſſer, deſſen Sauerſtoff ſich zu dem in der Baſe wie 2:1 verhält. Man erhält arſenikſaures Natron, wenn die Säure mit etwas überſchüſſig zugeſetztem, baſiſchem, kohlenſaurem Natron geſättigt wird. Es ſchießt in großen und ſchönen Kryſtallen an, die leicht verwittern. Die Grundform der Kryſtalle iſt ein ſchiefes Prisma, deren Baſe ein Rhombus iſt. Die Auflöſung dieſes Salzes reagirt alkaliſch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältniſſe, wie das entſprechende phosphorſaure Salz. Die Kryſtalle enthalten eine Quantität Kryſtallwaſſer, deſſen Sauerſtoffgehalt 12mal ſo groß wie derjenige der Baſe iſt, oder 0,548 vom Gewichte der Kryſtalle ausmacht. — Wenn zu einer Auflöſung dieſes Salzes ſo viel Arſenikſäure hinzugeſetzt wird, daß alle alkaliſche Reaction verſchwindet und die Auflöſung völlig neutral wird, ſo enthält in dieſer Verbindung die Säure $3\frac{1}{3}$mal den Sauerſtoff der Baſe, und ſie iſt an Zuſammenſez-

zung proportional mit dem ſauren Salze von Phosphorſäure und Baryterde, welches man erhält, wenn ſaure phosphorſaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird. Die Auflöſung dieſes Salzes wird im Abdampfen ſo zerſetzt, daß das vorher erwähnte Salz heraus kryſtalliſirt, und in der Mutterlauge bleibt ein Salz zurück, welches ſauer reagirt. Wenn man mit der Auflöſung des kryſtalliſirten Salzes, welche alkaliſch reagirt, neutrale Salze von Blei oder Baryt niederſchlägt, ſo wird die überſtehende Flüſſigkeit neutral, weil eine vollſtändige gegenſeitige Zerſetzung ſtatt findet. Aber wenn die völlig neutrale Auflöſung von arſenikſaurem Natron zu dieſer Fällung angewandt wird, ſo wird die überſtehende Flüſſigkeit ſauer, weil die Zuſammenſetzung der Niederſchläge dem arſenikſauren Natron, welches kryſtalliſirt, wenn die neutrale Auflöſung abgedampft wird, proportional iſt. Viele Baſen haben eine ausgemachte Neigung mit der Arſenikſäure, ſo wie mit der Phosphorſäure, baſiſche Salze zu bilden; ſolche ſind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Queckſilberoxyd und einige andere. Miſcht man eine neutrale Auflöſung einer dieſer Baſen mit der Auflöſung von kryſtalliſirtem arſenikſaurem Natron, ſo wird ein baſiſches Salz niedergeſchlagen und die Auflöſung reagirt ſauer. Man erhält ſaures arſenikſaures Natron, wenn die Auflöſung des vorhergehenden Salzes ſo lange mit Arſenikſäure verſetzt wird, bis die Auflöſung ſalzſauren Baryt nicht mehr niederſchlägt. Es kryſtalliſirt nach dem Abdampfen in großen, nicht fatiscirenden Kryſtallen, deren Form ein gerades Prisma mit rhombiſcher Baſe iſt. Dieſe Kryſtalle enthalten Waſſer, deſſen Sauerſtoff ſich zum Sauerſtoff der Baſe wie 4:1 verhält. Arſenikſaures Ammoniak wird neutral erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte Arſenikſäure ſo lange mit kauſtiſchem Ammoniak geſättigt wird, bis ſich ein Niederſchlag zu zeigen anfängt. Ueberläßt man dann den Niederſchlag einer freiwilligen Verdampfung, ſo bilden ſich nach einigen Tagen große und ſchöne

Kryſtalle, deren Form ein ſchiefes Prisma mit rhombiſcher Baſe iſt. Die Auflöſung dieſes Salzes reagirt, ſo wie das Natronſalz, alkaliſch. Werden die Kryſtalle der Luft ausgeſetzt, ſo verwittern ſie, verlieren die Hälfte der Baſe und verwandeln ſich in ein ſaures Salz. Dieſe Kryſtalle enthalten Waſſer, deſſen Sauerſtoff zu dem in der Baſe angenommenen wie 3:2 iſt, und durch Verwittern verlieren ſie bloß Ammoniak, aber nicht Waſſer. Man erhält ſaures arſenikſaures Ammoniak, wenn die neutrale Verbindung mit Säure überſättigt wird. Bei einer langſamen, freiwilligen Abdampfung, ſchießt es in großen, regelmäßigen Kryſtallen an, deren Grundform ein Quadratoctaëder iſt, und die in der Luft nicht verändert werden. Sie enthalten Waſſer, deſſen Sauerſtoff ſich zu demjenigen der Baſe wie 3:1 verhält. Arſenikſaures Ammoniak wird durch eine trockene Deſtillation zerſetzt, und giebt Ammoniak, Waſſer, Stickſtoffgas und reducirtes Arſenik. Das ſaure Salz giebt zugleich arſenichte Säure und kein Ammoniak. Baſiſches arſenikſaures Ammoniak iſt, ſo wie das phosphorſaure, in Waſſer ſchwer auflöslich. Man erhält arſenikſauren Baryt, wenn eine Auflöſung von kryſtalliſirtem arſenikſaurem Natron in eine Auflöſung von ſalzſaurem Baryt getröpfelt wird. Der ſich zuerſt bildende Niederſchlag verſchwindet, aber bald ſchlägt ſich die neutrale Verbindung als eine ſchuppicht-kryſtalliniſche Maſſe nieder. Es iſt in Waſſer ſehr ſchwer auflöslich, aber nicht ſo unauflöslich, daß es nicht unter fortgeſetztem Waſchen merklich aufgelöst wird. Es enthält Waſſer, deſſen Sauerſtoff 2mal ſo viel, wie der der Baſe, beträgt, und 0,1182 vom Gewicht des Salzes ausmacht. Wenn man, anſtatt das Natronſalz zum Barytſalze zu ſetzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, ſo entſteht in der Auflöſung ſaure arſenikſaure Baryterde, und es bildet ſich ein Gemenge von baſiſcher und neutraler arſenikſaurer Baryterde. Saure arſenikſaure Baryterde wird erhalten, wenn Arſenikſäure mit Baryterde geſättigt wird, bis

daß sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten, und es ist in Wasser leicht auflöslich. Wird arsenikſaurer Baryt mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man basische arsenikſaure Baryterde, ein in Wasser unauflösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, und worin die Säure mit $1\frac{1}{4}$mal so viel Base, wie im neutralen, verbunden ist. Arsenikſaure Strontianerde verhält sich wie die arsenikſaure Baryterde. Arsenikſaure Kalkerde wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer vorworrenen Masse vor. Es ist dann nicht selten von etwas arsenikſaurem Kobalt rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie Pharmacolith genannt, und kommt sehr selten vor. Dieses Salz enthält 0,24 Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Base wie 3 : 1 verhält. Saure arsenikſaure Kalkerde ist in Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. Das basische Salz ist unauflöslich. Arsenikſaure Talkerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde und Zirkonerde sind in Wasser unauflöslich. Die sauren Salze sind auflöslich, aber ob sie zum Krystallisiren gebracht werden können, ist unbekannt. Mit ätzendem Ammoniak behandelt, geben sie basische, im Wasser unauflösliche und in der Luft unveränderliche Salze.

Auf Pflanzen und auf lebendige Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arsenikſäure und nach ihr die arsenichte Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und das Schwefelmetall sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntniß, die Erscheinungen zu kennen, welche den Argwohn, daß eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle statt gefunden habe, erlauben, und zu wissen, welches die Mittel sind, die man dagegen versuchen muß. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dose Arsenik erzeugt

werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; darauf stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiß, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulniß, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen des Magens entzündet, hie und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, daß es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefäße des Gehirns sind mit Blut überfüllt und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so daß sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Stickfluß, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, daß alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbrechen entledigt hat, bestätigt werde. Trifft man darunter kleine weiße, schwere Körner, die, wenn sie auf glühenden Kohlen vor der Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, mit dem bekannten Geruch des Arseniks sich verflüchtigen, oder, wenn sie am Boden einer an dem einen Ende zugeblasenen gläsernen Röhre mit Kohle zum Glühen gebracht werden, ein graues, metallisches Sublimat geben, so ist die Sache leicht entschieden. Man untersucht, ob sich solche Körner darin befinden,

auf die Weise, daß der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit ausgerührt wird, da die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arsenichter Säure daran festgesetzt haben. Ist die Vergiftung mit Arsenikſäure oder mit aufgelöster arsenichter Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist diese mechanische Behandlung ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenichte Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas abscheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist, und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei der Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenichten Säure als arsenichtsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Alkali zusetzt, bis daß die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugießt, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenichtsaure Kalkerde vom Alkali in der Auflösung zurückgehalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Borarsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an

einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Borarsäure treibt die arsenichte Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläserneu Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und läßt man es glimmen, so riecht man den Rauch von verflüchtigtem Arsenik, und wenn ein wenig vom Sublimat, mit Salmiakwasser angefeuchtet, auf ein polirtes Kupferblech gelegt, und, mit einem anderen Kupferbleche bedeckt, schnell erhitzt wird, so entsteht an der Stelle eine zinnfarbige Legirung von Arsenik und Kupfer. Dieses letztere ist jedoch ein Versuch, der leicht mißlingt. Uebrigens kann man zur weiteren Bestätigung der Probe eine kleine Portion der mit Alkali beinahe gesättigten Flüssigkeit, ehe das Kalkwasser zugesetzt wird, abnehmen und sie prüfen, a) mit Schwefelwasserstoffgas, welches, durchgeleitet, das Arsenik, wenn es darin enthalten seyn sollte, reducirt und als gelbes Schwefelarsenik niederschlägt, und b) man schlägt die Salzsäure mit salpetersaurem Silber nieder, filtrirt und versetzt die saure silberhaltige Flüssigkeit, zur genauen Sättigung, mit sehr verdünntem Ammoniak, wobei, wenn sich Arsenik in der Flüssigkeit befand, ein leichter Niederschlag gebildet wird, welcher sich durch Ammoniak mit gelber Farbe auflösen läßt. Phosphorsäure macht auch mit Silber einen gelben Niederschlag, aber er läßt sich im Ammoniak weit schwerer auflösen, und die Flüssigkeit wird nicht davon gefärbt. Hiebei muß man sich doch erinnern, daß der Ueberschuß von Ammoniak den Auflösungen aller thierischen Stoffe in Säuren eine gelbliche Farbe giebt; diese Probe kann also zu vielen Irrungen Anlaß geben,

wenn man sich nur danach richtet. c) Man macht die Flüssigkeit alkalisch durch ein wenig Alkali, und versetzt sie mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch Scheelisches Grün niedergeschlagen wird. Man führt als einen Beweis von der Unzuverlässigkeit dieser Reactionsproben an, daß sie mit einem Absud von Zwiebeln nachgemacht werden können, welches in England zu einem medizinisch-gerichtlichen Versehen Anlaß gegeben hat. Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und macht alle andern überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages auf Kohle vor dem Löthrohr den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Nach dem Eintreffen aller dieser Umstände kann man mit Gewißheit erklären, daß der Verstorbene mit Arsenik vergiftet war. Ich muß jedoch dabei erinnern, daß kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugniß über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in der Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unterschleifen, die sonst das Interesse einzelner Personen vielleicht verursachen könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, daß ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten hat, sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: a) Brechmittel, die das Gift ausleeren; b) neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit aufheben oder vermindern, und c) involvirende, welche die Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung

durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt, um ihr einen ekelhafteren Geschmack zu geben. Brechwurzel paßt gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man muß das beim Erbrechen ausgeleerte einsammeln, um es untersuchen zu können, weil die größte Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind dies die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht bloß auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu gießen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausgeleert worden ist. In Ermangelung der Lauge kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenichten Säure zu arsenichtsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reitz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, daß man zwischen der Giftigkeit des Salzes und des Schwefelarseniks eine Vergleichung gemacht hat. Sollte diese Vergleichung zum Vortheil des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten seyn, 15 bis 20 Gran Schwefelkali zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. $\frac{1}{4}$ Berliner Quart, Wasser auflöst. Darauf lasse man Thee mit Essig trinken, um das Schwefelwasserstoffgas im

Magen zu entwickeln, so wie man es gegen zu starke Wirkungen von Queckſilbermitteln zu machen gewohnt iſt. Neben allem dieſem muß man die involvirenden Mittel nicht ſparen, unter welchen die Milch den erſten Platz einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorſichtigkeit und ſchlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Dieſe Empfindlichkeit fordert einen oft wiederholten Gebrauch von Opium und Milchdiät. Im Allgemeinen iſt es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, daß ſehr alte, oft ohne bedeutend davon beſchwert zu werden, Doſen vertragen, die junge Thiere von derſelben Gattung ſchnell tödten.

3. Chrom (Chromium.)

Dieſes Metall wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in einem ſibiriſchen Foſſil, Bleiſpath genannt, entdeckt, wobei er fand, daß dieſes Foſſil chromſaures Blei war. Man hat nachher dieſes Metall als einen Beſtandtheil verſchiedener anderer Mineralien angetroffen.

Man erhält es in metalliſcher Form durch Reduction ſeiner Oxyde mit Kohlenpulver auf gewöhnliche Weiſe. Es hat keine bedeutende Verwandtſchaft zum Sauerſtoff; ſeine Verbindungen mit dem Sauerſtoff werden daher leicht wieder aufgehoben; aber es mißlingt oft, es in eine Kugel zuſammengefloſſen zu erhalten, weil es im höchſten Grade ſchwerflüſſig iſt. Das Metall iſt weißgrau, etwas glänzend, ſpröde, und wird, nach Richter, vom Magnet ſchwach angezogen. Es wird ſehr langſam oxydirt und erhält ſich unverändert in der Luft. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, ſelbſt ſogar vom Königswaſſer nur unbedeutend; dies löst unter fortgeſetztem Kochen nur ſehr wenig davon auf.

Das Chrom hat drei Oxydationsſtufen: Das Oxydul, das Oxyd und die Säure.

a) Das

a) Das Chromoxydul ist ein grünes Pulver. Man erhält es, wenn die Säure oder ihre Verbindung mit Queckſilberoxydul geglüht wird, wobei die Säure einen Theil ihres Sauerſtoffs verliert und das Oxydul zurückbleibt. Es bildet ſich ebenfalls, wenn man das Metall ſtark glüht, wobei es an ſeiner Oberfläche eine Rinde bildet, welche das Metall gegen die weitere Einwirkung der Luft ſchützt. Man kann es aus chromſaurem Bleioxyd erhalten, wenn es mit einem Gemenge von Salzſäure und Alkohol digerirt wird, wobei ſich, auf Koſten des Sauerſtoffs der Chromſäure, Aether bildet, und ſalzſaures Chromoxydul ſich in der ſpirituöſen Flüſſigkeit auflöst, während ſalzſaures Bleioxyd unaufgelöst zurückbleibt. Es wird auch aus chromſaurem Kali erhalten, wenn man dieſes mit Salzſäure übersättigt und Schwefelwaſſerſtoff in die Auflöſung leitet, wodurch die Chromſäure zum Oxyd reducirt wird; dieſes wird von der Salzſäure in der Auflöſung zurückgehalten, und kann nachher durch kohlenſaures Kali daraus niedergeſchlagen werden; der Niederſchlag iſt jedoch kohlenſaures Chromoxydul. Schlägt man die Auflöſung von ſalzſaurem Chromoxydul mit einem ätzenden Alkali nieder, ſo bekommt man einen graugrünen Niederſchlag, der das Hydrat des Oxyduls iſt. Dieſes löst ſich wieder auf, wenn ein Ueberſchuß des kauſtiſchen Alkali's zugeſetzt wird, aber es ſchlägt ſich wiederum nieder, wenn man die Auflöſung eine Zeit lang kocht. Vom Ammoniak wird es ſehr unbedeutend aufgelöst, weswegen man ſich auch, um es niederzuſchlagen, am liebſten deſſelben bedient. Das Hydrat des Chromoxyduls nimmt nach dem Trocknen eine grünere Farbe an, gerade als wenn es noch naß war. Bis zu einem geringeren Grade von Hitze erwärmt, giebt es ſein Waſſer ab und wird dunkelgrün oder beinahe ſchwarz. So lange es ſein Waſſer behält, iſt es in Säuren leicht auflöslich, aber nachdem dieſes entwichen iſt, löst es ſich ſehr langſam auf. Erhitzt man das waſſerfreie Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen, ſo geräth es, bei einer gewiſſen Temperatur, auf

einen Augenblick in vollen Brand, und nachdem dieser vorbei ist, sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefäßen auf gleiche Art *). Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst, sondern muß, um von diesen wieder aufgelöst werden zu können, mit Salpeter oder mit Kali geschmolzen, und dadurch in Chromsäure verwandelt werden. In diesem Zustande ist das Chromoxydul bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Queckſilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode gewesen ist, in diesem Zustande erhält. Das Chromoxydul enthält beinahe 30 pC. Sauerstoff.

Schwefelsaures Chromoxydul ist in Wasser auflöslich. Zur Trockne abgedampft und gelinde gebrannt, wird es zersetzt, und wird nachher nicht mehr in Wasser aufgelöst. Schwefelichte Säure löst auch das Oxydul sehr leicht auf. Salpetersaures Chromoxydul ist grün; es wird in Wasser leicht aufgelöst; geglüht wird es zersetzt, und der Rückstand ist grünes Oxydul. Die Salpetersäure kann, auch durch wiederholtes Kochen, das Chromoxydul nicht zur Säure oxydiren. Enthält das Gemenge ein Alkali, besonders Ammoniak, so entwickelt sich, wenn sie concentrirt wird, Stickstofforydgas, und die Auflösung ist roth. Alkalien schlagen Chromoxyd mit rothbrauner Farbe nieder. Man erhält auch dieses rothe Salz, wenn man salpetersaures Chromoxydul nur so gelinde erhitzt, daß das Salz nicht völlig zersetzt wird. Salzsäure löst das Hydrat des Oxyduls leicht auf; die Verbindung ist grün;

*) Ich habe im ersten Theil beim Salzsäuresuperoxyd von dieser Erscheinung gesprochen.

sie wird in Alkohol und Wasser leicht aufgelöst. Zur Trockne abgedampft, wird sie durch Glühen nicht zersetzt; es sublimirt sich eine kleine Portion mit rother Farbe. Sie wird nachher in Wasser völlig aufgelöst. Phosphorsaures Chromoxydul ist smaragdgrün und wird in Wasser leicht aufgelöst. Kohlensaures Chromoxydul hat man noch nicht erhalten können. Der graugrüne Niederschlag, den man von kohlensauren Alkalien aus neutralen chromsauren Salzen erhält, ist eine Verbindung von basischem kohlensauren Chromoxydul mit Chromoxydhydrat. Die Base ist zwischen beiden gleich getheilt, der Sauerstoff der Kohlensäure macht die Hälfte, und derjenige des Wassers den vierten Theil des im Oxydul enthaltenen aus. Kleesaures Chromoxydul ist ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung, in Masse gesehen, ins Amethystrothe spielt.

b) Das Chromoxyd ist dunkelroth und braun. Man erhält es, außer der beim salpetersauren Chromoxydul angeführten Art, auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schweflichter Säure gemischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd giebt. Wird viel schwefelichte Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxydul, und die Flüssigkeit wird grün. Die rothe Flüssigkeit wird mit Aetzalkali niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmutzigrothe Farbe von den Oxydulsalzen unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydulsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Chromoxyd wird im Glühen zum Oxydul reducirt.

c) Chromsäure wird gebildet, wenn das Chromoxydul mit Salpeter, mit oxydirtsalzsaurem Kali, oder bloß mit Alkali geglüht wird; aber es bildet sich dann nicht in verschlossenen Gefäßen, in welchen die Luft zu der geschmolzenen Masse keinen Zutritt hat. In der Natur kommt diese Säure fertig

gebildet, und theils mit Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd verbunden vor. Im Allgemeinen bedient man sich zum Ausziehen der Chromsäure eines Fossils, Chromeisen genannt, welches von den Erzen dieses Metalls am gewöhnlichsten vorkommt, und welches eine Verbindung von Eisenoxyd mit Chromoxydul zu enthalten scheint. Man erhält daraus die Säure auf folgende Weise: 2 Th. feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und das Unaufgelöste, welches aus Eisenoxyd und nicht zerlegtem Steinpulver besteht, wird zum Abscheiden des Eisenoxyds mit Salzsäure digerirt, worauf das unaufgelöste Pulver aufs Neue mit Salpeter gebraunt wird. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Salpetersäure gesättigt und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, bis daß der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Der chromsaure Baryt wird auf ein Filtrum gesammelt, wohl gewaschen und in Salpetersäure aufgelöst, woraus die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird; dieses muß jedoch mit solcher Genauigkeit geschehen, daß nicht mehr, als was zum Niederschlagen nöthig ist, hinzugesetzt wird. Die Operation ist gehörig vor sich gegangen, wenn in der sauren Flüssigkeit weder Barytsalz, noch Schwefelsäure einen Niederschlag bilden. Man muß etwas Barytsalz noch hinzusetzen, um die vielleicht überschüssig angewandte Schwefelsäure auszufällen. Die von Schwefelsäure und Baryterde so viel als möglich befreite Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und aufs Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Säure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meisner hat gezeigt, daß es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und daß man die so bereitete Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt

man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsauren Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, daß kein merklicher Ueberschuß von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und läßt sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Chromsäure endlich krystallisirt. Ob die mit Salpetersäure bereitete, nicht krystallisirende Chromsäure eine chemische Verbindung der Salpetersäure mit der Chromsäure sey, ist noch nicht ausgemacht; daß aber die krystallisirte, aus Schwefelsäure und chromsaurem Baryt erhaltene krystallisirte Chromsäure eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure ist, hat Gay-Lussac bewiesen. Die isolirte Chromsäure ist daher bis jetzt noch unbekannt.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tiefe rothe Farbe und einen scharfsauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schießt nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an. Erhitzt man diese Säure, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt grünes oder braunes Oxyd zurück. Sie wird von Schwefelwasserstoffgas, von schweflichter Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul und zum Theil auch von Queckfilberoxydul, zum grünen Oxyd reducirt. Salzsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, salzsaures Superoxydul, und salzsaures Chromoxydul bleibt zurück. Ein Gemenge von Chromsäure und Salzsäure löst, so wie Königswasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmählig zum Oxydul reducirt. Von Alkohol wird sie auch zersetzt und bildet dann Aether, besonders wenn eine andere Mineralsäure hinzukommt.

Neulich hat ein gewisser Braudenburg zu zeigen gesucht, daß es keine Chromsäure giebt; aber Meisner und

Döbereiner haben bewiesen, daß die Versuche, auf welche er sich stützte, unrichtig waren.

Man hat die Zusammensetzung der Chromsäure nur durch indirekte Versuche ausfindig machen können; man hat bestimmt, wie viel Chromoxydul man von einem chromsauren Salze erhält, worin die Quantität der Base bekannt war, und aus dem Gewichtverlust schloß man auf den Sauerstoff, welchen die Säure bei der Verwandlung in Oxydul verloren hatte. Auf diese Art hat man gefunden, daß die Säure aus derselben Quantität Metall doppelt so viel wie das Oxydul, oder auf Hundert Theile 45,87 Th. Sauerstoff enthält. Die Sättigungscapacität der Säure in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ davon oder 15,29, und in ihren basischen Salzen die Hälfte oder 22,935.

Die Chromsäure giebt mit allen Salzbasen eigene Salze, die mehrentheils von gelber oder rother Farbe sind, wovon dieses Metall seinen Namen erhalten hat, der aus dem griechischen Worte χρῶμα, Farbe, hergeleitet ist. Chromsaures Kali kann sowohl neutral als sauer erhalten werden. Ersteres ist citronengelb. Im Erwärmen wird es roth, erkaltet nimmt es seine gelbe Farbe wieder an; bei langsamer Abdampfung schießt es in Krystallen an; es hat große Neigung zum Effloresciren und bildet beim schnellen Eintrocknen eine gelbe Salzmasse. Dieses Salz hat eine so starke färbende Kraft, daß es, nach Thomsons Versuchen, 40,000mal seines Gewichts Wasser merklich gelb macht, und wird es mit 20mal so viel Salpeter gemischt, in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation des Salpeters eingedampft, so färbt sich dieser eben so gelb, wie das chromsaure Salz selbst. Es hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack, der ganze 24 Stunden im Munde zurückbleibt. Es löst sich in kochendheissem Wasser in allen Verhältnissen auf, und 100 Theile Wasser, von + 15° Temperatur, lösen $48\frac{1}{3}$ davon auf; durch diese große Auflöslichkeit erhält man die Verbindung, nachdem man das Chromeisen mit

Salpeter geschmolzen hat und aus der Auflösung der geschmolzenen Masse den Salpeter hat herauskrystallisiren lassen, ziemlich rein. Im Alkohol ist es unauflöslich. Es schmilzt sehr langsam bei einer höheren Temperatur, und leuchtet mit grüner Farbe, so lange es geschmolzen ist. Saures chromsaures Kali hat eine tiefe, feuerrothe Farbe. Es schmeckt metallisch und bitter. Wasser von + 15° löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes davon auf, aber es wird nicht in Alkohol aufgelöst. Im Glühen schmilzt es zur durchsichtigen, rothen Masse, die beim Erkalten orangengelb und halb durchsichtig wird. Nach Thomsons Versuchen ist das Kali darin mit doppelt so viel Säure gesättigt, als im neutralen Salze. Chromsaures Natron erhält man auf dieselbe Weise, sowohl sauer als neutral. Dieses ist gelb, die Krystalle desselben durchsichtig und im geringen Grade in Alkohol auflöslich. Chromsaures Ammoniak bildet beim Abdampfen eine gelbe Efflorescenz, wird bei einer erhöhten Temperatur leicht zersetzt und läßt bei Wiederauflösung das braune Oxyd zurück. Chromsaurer Baryt und Strontian sind unauflöslich und bilden ein blasses, citronengelbes Pulver. Chromsaurer Kalk ist in Wasser leicht auflöslich, und giebt bei der Abdampfung seidenähnliche Krystallschuppen von gelbbrauner Farbe. Chromsaure Talkerde ist leicht auflöslich und krystallisirt in großen, völlig durchsichtigen, topasgelben, sechsseitigen Prismen; größere Krystalle dieses Salzes sind orangengelb. Chromsaure Beryllerde ist unauflöslich und gelb. Mit Ueberschuß von Säure giebt sie eine gelbe Auflösung, die zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, und die man nicht krystallisiren lassen kann. Mit Schwefelsäure gemischt, soll sie ein Doppelsalz mit zwei Säuren geben. Chromsaure Ytererde ist leicht auflöslich, und krystallisirt in kleinen, gelben, rechtwinklichten Prismen oder Cuben. Die Salze, welche die Chromsäure mit den Metalloxyden giebt, werden, soweit sie bekannt sind, jedes an seinem Ort angeführt werden. Die meisten sind in Was-

ser unauflöslich, und werden, mit Entwickelung von oxydirt-salzsaurem Gas, in Salzsäure aufgelöst. In Salpetersäure sind sie größtentheils unauflöslich, aber sie werden sehr leicht aufgelöst, wenn ein wenig Alkohol oder sogar Zucker zugesetzt, und das Gemenge digerirt wird. Die Chromsäure wird dann zum Oxydul reducirt, und die Salpetersäure löst sowohl diese, als das Metalloxyd, womit die Chromsäure verbunden war, auf.

Schwefelchrom enthält man, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Chromoxydul, welches in einer Röhre von Porzellan weißglüht, geleitet werden. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel und salzsaures Chromoxydul zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Das Schwefelchrom ist hellgrau von Farbe, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbacken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das vom salzsauren Salze erhaltene hat eine losere Textur, und wird durch Reiben leichter metallisch. In offener Luft erhitzt, läßt es sich leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so daß sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxydul befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Hydrothionalkali aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Hydrothionalkali schlägt das Hydrat des Chromoxyduls, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder. Schwefelchrom enthält den Schwefel in dem Verhältniß, welches erfordert wird, um neutrales schwefelsaures Chromoxydul zu bilden, d. i. 46 pC. seines Gewichts.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Phosphor, Kohlenstoff und Boron, sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sey, findet

man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und mischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Queckſilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Queckſilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird, mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchgeseihet, mit einem Ueberschuß von Salpetersäure versetzt und mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, womit sie in einer verstopften Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird davon zu Oxydul reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxydul abgeschieden wird.

Man bedient sich des Chromoxyduls in mehreren Fabriken als grüne Farbe zur Emaillen- und Porzellanmalerei. Es kann jeden Wärmegrad vertragen, ohne verdorben zu werden, welches oft mit den Oxyden des Kupfers geschieht. Eine grüne Emaille von Chromoxydul, auf Blättern von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Die Verbindung der Chromsäure mit Bleioxyd ist eine schöne und unveränderliche gelbe Malerfarbe, die fabrikenmäßig bereitet und besonders zum Malen von Wagen angewandt wird.

4. Molybdän (Molybdaenum.)

Dieses Metall wurde im Jahre 1788 von Scheele in einem graphitähnlichen Fossil entdeckt, welches man bis zu seiner Zeit mit Graphit verwechselt hatte, und welchem er den griechischen Namen des Graphits, Molybdäna, gab. Dieses

Fossil besteht aus Molybdän und Schwefel. Es giebt Molybdänsäure und Schwefelsäure, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird. Die Reduction der Molybdänsäure zum Metall gehört indessen Scheele nicht zu, sondern einem anderen schwedischen Chemiker, Hjelm, der mehrere Versuche damit angestellt hat. Außer diesem Fossil hat man auch Molybdän im molybdänsauren Blei gefunden.

Die Reduction des Molybdänmetalls geschieht auf gewöhnliche Art, und hat die nämliche Schwierigkeit, wie die Reduction des Chroms; es verliert ziemlich leicht seinen Sauerstoff, fordert aber möglichst strenge Hitze, um als geflossener König erhalten zu werden. Es wird sogar auf Kohle vor dem Löthrohr sehr leicht reducirt, besonders wenn man ein wenig Alkali zusetzt; aber man erhält es dann als ein stahlgraues Pulver, welches, wenn es gedrückt wird, Metallglanz annimmt. Das Metall hat eine weißgraue Farbe, und einen Glanz zwischen Zinn und Silber. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,6. Es hat ein dichtes Gefüge, wenig Geschmeidigkeit, ist übrigens hart, und zerspringt unter dem Hammer. In trockener Luft erhält es sich unverändert, aber in Wasser oder in feuchter Luft wird es leicht oxydirt. Bei dunkeler Rothglühhitze läuft es mit mehreren Farben an, entzündet sich und verbrennt zu Molybdänsäure.

Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: ein Oxyd und zwei Säuren. Bucholz nimmt fünf an: Oxydul, Oxyd und drei Säuren; diese Anzahl ist jedoch, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu groß.

a) Das Oxyd wird auf folgende Art erhalten. Man erhitzt Schwefelmolybdän in einem offenen Gefäße, bis daß der Schwefel durchs Glühen verjagt und das Molybdän zur Säure oxydirt ist. Die geglühte Masse wird mit kaustischem Ammoniak digerirt, welches die Säure auflöst, indem es das noch unzersetzte Erz und Steinpulver zurückläßt. Das erhaltene molybdänsaure Ammoniak wird zur Trockne abgedampft

und in einem hessischen Tiegel eingelegt, wo es zur Zersetzung des Salzes geglüht wird, wonach man es unter einer Bedekkung von Kohlenpulver bis zum strengen Weißglühen erhitzt. Das Ammoniak reducirt die Molybdänsäure zu Oxyd, und Wasser und Stickstoffgas entwickeln sich. Das gebildete Oxyd, nachdem es unter dem Kohlenpulver weißglühend gehalten wird, nimmt ein krystallinisches Gefüge an. Das Oxyd besteht in diesem Zustande aus krystallinischen, metallglänzenden, kupferbraunen Schuppen, die den Glanz von polirtem Tomback haben. In einer sehr hohen Temperatur wird es weich, und sein eigenthümliches Gewicht ist nachher 5,666. Nach Bucholz, welcher beinahe allein das Verhalten des Molybdänoxyds zu Säuren studirt hat, soll die Salzsäure dieses Oxyd mit blauer Farbe auflösen, und mit Ammoniak soll diese Auflösung einen blauen Niederschlag geben. Salpetersäure verwandelt das Oxyd zur Säure. Schwefelsäure und Phosphorsäure geben grüne Auflösungen, die in der Kälte blau werden. Flußspathsäure löst das Oxyd mit gelber oder grüngelber Farbe auf, und das Salz ist nach dem Eintrocknen blaugrün. Es wird nicht von Boraxsäure aufgelöst. Essigsäure und Benzoesäure geben blaue Auflösungen, die nach dem Eintrocknen ein blaues Pulver zurücklassen. Kleesäure giebt eine blaue Auflösung, die sich beim Abdampfen nicht niederschlägt. Die Weinsteinsäure verhält sich wie die Essigsäure. Wird Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich schweflichte Säure, und man erhält eine syrupdicke, gelbbraune Flüssigkeit, die durch Verdünnung mit Wasser braungelb wird. Verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure greifen das Metall nicht an, auch nicht im Kochen. Salpetersäure giebt mit dem Metall zuerst eine blaßrothe Auflösung, die nachher gelbbraun wird, und die, wenn die Säure anfängt gesättigt zu werden, einen fleischfarbigen Niederschlag absetzt. Nach Abdampfung giebt er einen schmutzig-rothgelben Rückstand, der einen schwach-

säuerlichen, bitteren, metallisch zusammenziehenden Geschmack hat. Er wird mit einem kleinen Rückstand von Molybdänsäure in Wasser wiederaufgelöst, und die Auflösung schlägt mit Ammoniak ein bleiches, blaurothes Pulver nieder, welches in Wasser wiederaufgelöst wird, und dessen Eigenschaften noch nicht untersucht sind. Arsenikſäure giebt mit Molybdänmetall nach 24 Stunden, ohne Wärme, eine braungelbe Auflösung, die nach Abdampfung und Wiederauflösung eine schöne blaue Farbe annimmt. Phosphorsäure löst auf die nämliche Weise eine Portion des Metalls auf. Die übrigen Säuren wirken äußerst schwach darauf.

b) Molybdänichte Säure wurde von Bucholz entdeckt. Man erhält sie, wenn 1 Theil Molybdänmetall mit 2 Th. Molybdänsäure, oder 3 Th. Molybdänoxyd mit 4 Th. Molybdänsäure, in einem erwärmten Mörser mit ein wenig warmen Wasser zusammen gerieben werden, bis daß die Masse eine gesättigte blaue Farbe erhalten hat; man kocht sie dann einige Minuten mit 8 bis 10 Th. Wasser und filtrirt sie. Der Rückstand wird auf dieselbe Art gerieben und ausgekocht, so lange die Flüssigkeit noch blau wird. Die erhaltene blaue Flüssigkeit wird in einer flachen Schaale von Porzellan schnell eingekocht, worin man vorher ein wenig Molybdänmetall oder Molybdänoxyd hineingelegt hat, um die Säure, welche sich beim Kochen bilden kann, wieder zu reduciren. Wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups erhalten hat, wird sie auf eine Theetasse gegossen und bei mäßiger Hitze getrocknet.

Die molybdänichte Säure ist in Wasser leicht auflöslich und hat eine schöne blaue Farbe. Sie hat einen schwachsauren, metallischen, zusammenziehenden und etwas bitteren Geschmack. Sie röthet das Lackmuspapier und zerlegt die kohlensauren Alkalien in der Wärme. Im Glühen, oder mit Salpetersäure oxydirt, giebt sie Molybdänsäure. Die von der molybdänichten Säure gebildeten Salze haben eine blaue Farbe.

Molybdänichtsaures Kali wird erhalten, wenn man molybdänichte Säure mit kohlensaurem Kali sättigt. Die Auflösung ist blau und hat einen bitteren, metallischen und einen dem Pech etwas ähnlichen Geschmack. Wird molybdänichte Säure mit kaustischem Kali gesättigt, so schlägt sich das neutrale Salz nieder, und wenn man, nachdem die unvollkommene Säure gesättigt ist, mehr kaustisches Kali zutröpfelt, so wird die Auflösung zuletzt farbenlos. Das herausgefällte blaue Pulver wird in reinem Wasser leicht wiederaufgelöst. Molybdänichtsaures Natron und molybdänichtsaures Ammoniak sind dem vorhergehenden sehr ähnlich, aber ein Ueberschuß von Alkali schlägt diese Salze nicht nieder, und die geringe Quantität des bei der Sättigung der unvollkommenen Säure erhaltenen blauen Niederschlages enthält kein Alkali. Diese Salze werden durch den Zutritt der Luft leicht oxydirt und in molybdänsaure Salze verwandelt. Die Verbindungen der molybdänichten Säure mit den Erden sind noch nicht untersucht.

c) Molybdänsäure erhält man, wenn Schwefelmolybdän bei der Rothglühhitze in einem offenen Gefäße geröstet, und die neugebildete Säure, so wie ich es angeführt habe, mit kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Aus dieser Verbindung kann man sie gewinnen, entweder durch Glühen, oder durch Fällung mit Salpetersäure oder Essigsäure; man wäscht sie mit Wasser aus, trocknet sie, und schmilzt sie darauf in einem gläsernen Gefäße oder in einem Platinatiegel. Man kann sie auch erhalten, wenn man das durch Glühen des Ammoniaksalzes gewonnene Oxyd bis zur Trockne mit Salpetersäure kocht und schmilzt. Die Säure, die man nach der zuerst angeführten Methode erhält, ist weiß; die letztere hat dagegen eine gelbliche Farbe. Bucholz hält sie daher für zwei verschiedene Oxydationsstufen, wofür sich jedoch kein hinreichender Grund anführen läßt. Er sieht die mit Salpetersäure erhaltene für weniger oxydirt, als die präcipitirte, an. Diese

Säure bildet sich auch, wenn die unvollkommene Säure in einem offenen Gefäße stehen bleibt, wobei sie allmählig eine grüne, und endlich eine gelbe Farbe annimmt. Wärme beschleunigt sehr die Oxydation.

Die Molybdänsäure ist pulverförmig, weiß, hat 3,49 eigenth. Gewicht und einen metallischen Geschmack. Sie schmilzt bei einer höheren Temperatur, und sublimirt sich in weißen, glänzenden Nadeln oder Schuppen. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer strahligen, weißgrauen Masse. In der inneren Flamme des Löthrohrs wird sie blau, aber sie verliert in der äußeren wieder ihre Farbe. Sie wird in 570 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Die Auflösung hat einen schwachsauren Geschmack. Ihre Auflösung wird von verschiedenen Metallen und Metalloxydulen, z. B. von denen des Eisens und des Zinns, auch von Schwefelwasserstoffgas, zur molybdänichten Säure reducirt. Sie besteht aus $\frac{2}{3}$ Metall und $\frac{1}{3}$ Sauerstoff, oder, in genauer ausgedrückten Zahlen, aus 66,613 Theilen Metall und 33,387 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 11,129.

Weder die Zusammensetzung der molybdänichten Säure, noch die des Oxyds, sind durch Versuche ausgemacht; aber wir schließen aus der Zusammensetzung der Säure, daß 100 Theile des Metalls im Oxyd 16,7, in der unvollkommenen Säure 33,4 Theile, und in der Säure 50,12 Theile Sauerstoff aufnehmen, d. i. daß der Sauerstoff sich wie 1,2 und 3 in diesen Verbindungen verhält.

Molybdänsaures Kali ist in Wasser leicht auflöslich, und bildet Krystalle, die in der Luft nicht verändert werden; es hat einen metallischen und zusammenziehenden Geschmack. Säuren schlagen daraus ein schwerauflösliches saures Salz nieder, welches in 4 Th. kochenden Wassers aufgelöst wird. Dieses Salz schmilzt im Glühen und giebt nach der Abkühlung eine Masse, die eine schöne gelbe Farbe hat. Man erhält das saure Salz leicht, wenn das Molybdänerz mit Sal-

peter geglüht, die erhaltene Salzmasse aufgelöst und mit Salpetersäure niedergeschlagen wird. Molybdänsaures Natron krystallisirt beim Abdampfen in großen Krystallen, die an der Luft verwittern. Es giebt, mit Säuren gemengt, einen Niederschlag von saurem molybdänsauren Natron. Molybdänsaures Ammoniak ist ein leichtauflösliches, krystallisirendes Salz. Mit Salpetersäure niedergeschlagen, behält es, nach Trommsdorfs Angabe, sowohl Salpetersäure als Ammoniak, wovon man es nur durch Glühen reinigen kann. Molybdänsaurer Baryt, Strontian und Kalk sind unauflöslich. Molybdänsaure Talkerde ist ziemlich leichtauflöslich und hat einen bitteren Geschmack. Molybdänsaure Thonerde ist unauflöslich. Die übrigen Verbindungen sind unbekannt.

Schwefelmolybdän kommt in der Natur fertig gebildet vor, ist krystallisirt, bleigrau, glänzend, schuppig oder blätterig. Es ist fett im Anfühlen und biegsam. Sein eigenthüml. Gewicht ist 4,138 bis 4,569. Geglüht ist das Schwefelmolybdän in verschlossenen Gefäßen unveränderlich, oxydirt sich aber in offener Luft oder mit Salpeter gemengt. Das geschieht auch, wenn es mit Salpetersäure oder Königswasser gekocht wird. Es wird, sowohl im Kochen als im Schmelzen, vom Kali aufgelöst; löst man es danach in Wasser auf, und mischt es mit einer Säure, so schlägt sich eine schwarzbraune Masse nieder, die von mehr zugegossener Säure nicht verändert wird. Schwefelwasserstoffhaltige Alkalien schlagen Molybdänauflösungen mit einer chocoladebraunen Farbe nieder und lösen den Niedenschlag wieder auf, wenn sie in Ueberschuß zugesetzt werden und das Gemenge erwärmt wird. Von concentrirtem Hydrothionalkali wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; die Auflösung ist roth. Das auf dem nassen Wege bereitete Schwefelmolybdän löst sich, nach dem Auswaschen der Säure, in reinem Wasser, womit es hernach übergossen wird, auf, und dieses erhält davon eine

dunkelbraune Farbe. Schwefelwasserstoffgas, bei einer höheren Temperatur durch molybdänsaures Ammoniak geleitet, schlägt Schwefelmolybdän nieder. Schwefelmolybdän enthält 33,4 pC. Schwefel, und ist, der Zusammensetzung nach, der molybdänichten Säure proportional.

Molybdän verbindet sich auch mit dem Phosphor, aber weder diese Verbindung, noch die, welche es mit anderen Metallen giebt, ist gehörig untersucht. Bisher ist dieses Metall nur zu einer blauen Miniatur-Farbe, blauer Carmin genannt, angewandt worden. Diese Farbe besteht aus molybdänichtsaurem Zinnoxydul. Man hat versucht, Seide damit zu färben; sie erhält eine schöne, aber nur lichtblaue Farbe. Einige Versuche, das Schwefelmolybdän, wie den Graphit, als Bleistifte anzuwenden, wollten nicht gelingen.

5. Wolfram (Wolframium.)

Dieses Metall kommt in verschiedenen, aber vorzüglich in zwei Mineralien vor, von welchen das eine den Namen Tungstein (Schwerstein) hat, und aus Kalkerde und Wolframsäure besteht; das andere, Wolfram genannt, ist aus wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, die ein Doppelsalz bilden, zusammengesetzt. Scheele untersuchte das erstere dieser Mineralien, und fand, daß es eine eigene Säure enthielte, die er Tungsteinsäure nannte; Bergman vermuthete, daß sie eine metallische Säure wäre, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu einem Metall, welches zuerst den Namen Tungstein erhielt, aber nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden wurde, nachher Wolfram genannt wurde. Einige Chemiker haben es zu Scheele's Andenken Schelium genannt. Dieser Name ist der schwedischen Sprache weniger anpassend, und die Unsterblichkeit unseres Landsmanns bedarf nicht dieser Stütze. Ich habe es also am besten gefunden, den Namen Wolfram zu behalten.

Die

Die Reduction des Wolframmetalls aus seinen Oxyden, hat dieselben Schwierigkeiten, wie die Reduction von Molybdän und Chrom. Es giebt den Sauerstoff leicht ab, aber es fordert eine äußerst heftige Hitze, um in geflossenen Metallkörnern erhalten werden zu können. Vor dem Löthrohr erhält man es auf dieselbe Weise, wie Molybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Aus wolframsaurem Ammoniak hat Klaproth es mit Zink reducirt, und es als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, daß es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platina, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im Glühen entzündet es sich und brennt.

Man nimmt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen an, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

a) Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer glühenden Röhre von Porzellan, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft nicht verändert wird, aber welches, erhitzt, sich leicht entzündet und wie Feuerschwamm brennt, wobei es in Säure verwandelt wird. Für sich wird es nicht in Säuren aufgelöst, aber wenn es in einer sauren Flüssigkeit gebildet wird, z. B. wenn man Zink oder Zinn in eine saure Auflösung von Wolframsäure legt, wird es von der Säure mit blauer Farbe zurückgehalten. Wenn man z. B. vor dem Löthrohr Wolframsäure in saurem phosphorsauren Natron auflöst und Reductionsfeuer giebt, so erhält man phosphorsaures Wolframoxyd von einer sehr schönen blauen Farbe. Es besteht aus 85,79 Theilen Metall und 14,21 Theilen Sauerstoff.

b) Die Wolframsäure erhält man aus dem Wolfram oder aus dem Tungstein auf die Weise, daß das Steinpulver mit 2 Th. kohlensauren Alkali, unter oft wiederholtem Umrühren, geschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird darauf pulverisirt und in Wasser aufgelöst, wonach das Unaufgelöste mit siedendheißem Wasser ausgelaugt wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salpetersäure niedergeschlagen, wobei die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden wird. Bucholz hat gezeigt, daß diese Säure auf die Art nicht von anhängender Salpetersäure und Alkali gereinigt werden kann, und sie vielmehr als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen sey. Ich habe folgende Bereitungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Hydrothionammoniak aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemengt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist; eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blasses, orangengelbes Pulver. In strenger Hitze wird es ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Es erhält auch eine grüne Farbe, wenn es eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,12. In Wasser wird es nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird es mit einer Säure aus wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und Wolframsäure bilden eine weiße Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich

leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder herausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Salzsäure ähnelt der mit Schwefelsäure. Ich habe das Verhalten der anderen Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Wird wolframsaures Ammoniak durch Glühen in einer Retorte zersetzt, so bleibt ein schönes indigblaues Pulver zurück. Behandelt man dieses Pulver mit Aetzkali, so löst es sich allmählig auf und giebt ein wolframsaures Salz. In offenen Gefäßen bis zum Glühen erhitzt, nimmt es eine gelbe Farbe an, wobei es jedoch nicht mehr als $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{3}$ pC. an Gewicht zunimmt. Ueber die Natur dieses Körpers wage ich nichts zu bestimmen. Diese Zunahme des Gewichts scheint gar zu geringe zu seyn, um eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd in irgend einem bestimmten Verhältniß anzudeuten. Verliert vielleicht der blaue Körper durchs Verbrennen eine andere Substanz, die dem Gewicht des Sauerstoffs, den er aufnimmt, beinahe entspricht?

Die Wolframsäure enthält 19,9 pC. Sauerstoff, und das Metall ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 6,633. Sie giebt mit den Alkalien außerdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base bloß die Hälfte von dem beträgt, den die Base in neutralem Salze enthält, das ist = 3,316, ohne daß die Salze deswegen als Säure reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Fall wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren als Säure; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr zum Doppelsalze

von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselerde oder sogar Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umgeschmolzen wird. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Wolframsaures Kali wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Lauge auflöst, es wird beim Abdampfen als ein weißes Pulver oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird saures wolframsaures Kali aus der Auflösung niedergeschagen. Dieses letztere Salz wird in 20mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es Anfangs für die reine Säure an. Wolframsaures Natron bilder Krystalle, die an der Luft nicht verändert werden. Es hat einen scharfen Geschmack und wird in 2 Thn. kochendheißen und in 4 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Von Säuren soll es zum dreifachen Salze, welches aus zwei Säuren und einer Base besteht, gefällt werden. Wolframsaures Ammoniak krystallisirt unter Abdampfung theils in kleinen Schuppen, wie Borarsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt nach dem Glühen Wolframsäure. Wolframsaure Baryterde ist unauflöslich, wolframsaure Kalkerde ebenfalls; sie kommt unter dem Namen Tungstein im Mineralreich vor. Wolframsaure Talkerde ist in Wasser schwer auflöslich, krystallisirt in

Schuppen, und schmeckt wie die vorhergehenden. Wolframsaure Thonerde ist unauflöslich.

Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure. Man erhält die erstere Verbindung, wenn Wolframsäure mit 6 Theilen Zinnober gemischt, in einem Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weißglühen erhitzt. Man kann sie auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt oder Schwefelwasserstoffgas in einer weißglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läßt. Sie enthält 25 pC. Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in Hydrothionkali auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig-hellgelb und ein wenig in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit Hydrothionammoniak, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschuß von Schwefel ab, und läßt Schwefelwolfram in Minimum zurück. — Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht. Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das vorher erwähnte Metall von Kohle so bedeutend verunreinigt, daß ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram

den Chemikern noch unbekannt ist. Mit anderen Metallen läßt es sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

6. Antimon (Stibium. Antimonium.)

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es dann und wann im gediegenen Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind sehr lange bekannt gewesen, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zum Metall erwähnt hat. Es hat bei den Alchimisten so viele Aufmerksamkeit gewonnen, daß gewiß kein Metall, nicht einmal das Queckſilber und das Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind jedoch unsere Kenntnisse, die wir von diesem Metall haben, noch nicht vollständig.

Man erhält Antimon am leichtesten metallisch nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und 1½ Th. Salpeter, werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung läßt man es noch im Feuer, bis daß es vollständig geschmolzen ist. Je schneller dieses geschieht, je weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgießen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen, und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in eine kegelförmige Form von Metall, die man Gießpuckel zu nennen pflegt, gegossen wird. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, wonach dieser zerschlagen und der Metallklumpen wieder herausgenommen wird. Der Kohlenstoff in der Weinsteinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des

Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und als schwerer in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückgelassene Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist. — Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weißglühen und wirft eine bestimmte Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn auch diese weißglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie Regulus antimonii martialis genannt. Aber auch das auf erstgenannte Art erhaltene Metall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arsenik. Um es völlig rein zu erhalten, wird es zum feinen Pulver gestoßen und mit der Hälfte seines Gewichts, oder, wenn es sehr unrein ist, mit gleichen Theilen Antimonoxyd gemischt und damit in einem Tiegel geschmolzen. Die fremden Einmischungen, welche zum Sauerstoff größere Verwandtschaft als das Antimon haben, oxydiren sich auf Kosten des Oxyds, und der gesammelte Regulus ist dann rein.

In seinem reinen Zustande hat das Antimon eine silberweiße Farbe (die bei dem im Handel vorkommenden mehr zinnweiß ist), vielen Glanz und eine strahlige, blätterige Textur. Das auf die so eben genannte Art gereinigte Metall ist feinblätterig oder körnig im Bruch, wogegen das im Handel vorkommende, weniger reine, oft so sehr blätterig ist, daß die

Blätter beinahe Durchgänge sind. Man erhält es leicht krystallisirt, wenn man es langsam erkalten läßt, und, wenn die Oberfläche erstarrt ist, den noch in der Mitte flüssigen Theil abgießt. Die primitive Form der Krystalle ist, nach Haüy, die octaëdrische. Hat man Antimon, um es erkalten zu lassen, in ein kegelförmiges Gefäß gegossen, so ist es sternförmig krystallisirt, mit Strahlen, die von der Achse ausgehen. Es ist spröde und leicht zum Pulver zu reiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft wird es nicht verändert. Im Weißglühen läßt es sich überdestilliren, und man giebt die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur zu + 425 an.

Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es ins Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstoßen eines weißen Rauchs, der sich auf den kälteren Körpern, wovon es umgeben ist, condensirt und öfters in weißen glänzenden Krystallen anschießt, die vorher Flores antimonii argentei oder Nix antimonii genannt wurden. Läßt man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, bis das Metall ins Kochen gerathen ist, und läßt es dann auf den Fußboden niederfallen, so entsteht aus der in Strahlen zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft theilt übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit dem Wismuth und besonders mit dem Zinn. Läßt man die völlig weißglühende Kugel auf der Kohle liegen, so verbrennt sie mit Lebhaftigkeit. Es setzen sich blätterige Krystalle auf die Kohle herum und bilden ein Netzwerk von Krystallen rund ums Korn, welches man durch die Zwischenräume der Krystalle noch brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektri-

schen Säule durch Wasser, das Antimon als positiven Leiter anwendet, werden von der Oberfläche des Metalls graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Es scheint, als wären diese ein Suboxyd. Uebergießt man sie mit Salzsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Salzsäure hält Antimonoxyd aufgelöst.

Man erhält das Oxyd, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydulsalz mehreremal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht auf Lackmuspapier als Säure reagirt. Es bildet dann ein weißes Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man salzsaures Antimonoxyd im Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyde verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefäße an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zum weißen Oxyd. Geglüht schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die veraltet ein perlgraues Ansehn hat und krystallisirt ist. Es macht die Base der Antimonsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zum Metall reducirt wird, als durch seine Leichflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäßen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es kommt im Mineralreich vor und zwar gewöhnlich krystallisirt.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine

schwache Säure. Uebergießt man so eben aus salzsaurem Antimon mit Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der größere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt. — Das Antimonoxyd enthält 15,68 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht einen Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate aus. Man erhält es dazu hinreichend rein, wenn Schwefelantimon geröstet wird, bis daß aller Schwefel verbrannt ist, worauf der Rückstand mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau gemischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie muß im Bruch krystallinisch, aber nicht glasig seyn; im letzteren Fall enthält es sonst Schwefelantimon. Die Erklärung dieser Operation ist, daß Antimon durch die Röstung zur antimonichten Säure reducirt wird, die durch Umschmelzung mit Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt.

Antimonichte Säure erhält man, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von Schwefelantimon. Sie ist schneeweiß von Farbe, aber sie nimmt erhitzt eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läßt sich weit langsamer, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohr auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem

oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weißer Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonichte Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 pC. reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, als Säure zu reagiren. Die wasserhaltige antimonichte Säure wird von der Salzsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Die antimonichte Säure enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. i. 4,97. Das Antimon ist darin mit $1\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Mischt man sie genau mit metallischem Antimon, und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäße, so wird sie zum Oxyd reducirt, schmilzt und nimmt noch $\frac{1}{3}$ so viel Antimon auf, als sie vorher enthielt.

Antimonichtsaure Salze werden auf folgende Art erhalten: Man schmilzt antimonichte Säure mit überschüssigem kaustischen oder kohlensauren Kali oder Natron, übergießt die erhaltene Masse mit Wasser, wäscht das Unaufgelöste einige Mal mit kaltem Wasser aus, und kocht sie dann mit Wasser. Beinahe alle metallische Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, so wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, daß ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches, durch doppelte Zersetzung mit den Basen anderer Salze, die Verbindung der angewandten Säure mit diesen Basen darstellt. Antimonichtsaures Kali kann durch Abdampfung nicht zum Krystallisiren gebracht werden,

sondern trocknet zur gelblichen Salzmasse ein, die in Wasser wiederaufgelöst wird, und zugleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus saures antimonichtsaures Kali nieder, welches von der überschüssigen Säure zersetzt wird. Antimonichtsaures Natron ist in Wasser leicht auflöslich, aber man hat es nicht weiter untersucht. Antimonichtsaures Ammoniak wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und man erhält ein weißes Pulver, welches saures antimonichtsaures Ammoniak ist. Antimonichtsaurer Baryt ist in Wasser schwerauflöslich. Man erhält ihn in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte, kochendheiße Auflösung von antimonichtsaurem Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tröpfelt, zu einer ebenfalls kochendheißen und nicht concentrirten Auflösung von salzsaurem Baryt hinzugesetzt wird; er setzt sich dann gewöhnlich auf der Röhre des Trichters in silberglänzenden, platten Nadeln an, und wird an der Luft nicht verändert. Säuren ziehen die Base aus und lassen die antimonichte Säure unaufgelöst. Die Verbindungen dieser Säure mit den übrigen alkalischen und eigentlichen Erden, sind bisher nicht weiter untersucht, als daß sie durch doppelte Zersetzung in der Form von weißen, unauflöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Die Antimonsäure wird erhalten, wenn Antimon in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne abgedampft wird, worauf man concentrirte Salpetersäure zusetzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis daß alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blaßgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zu-

sammen erhitzt werden. Ueberschüssig zugesetzte Säuren schlagen aus der Verbindung ein weißes Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet und auf dem nassen Wege, sowohl von der Salzsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn man Antimon mit 4 mal seines Gewichts Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 pC. ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in ein blasses, aber reines Citronengelb, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonichte Säure verwandelt. Die Antimonsäure enthält 23,66 pC. Sauerstoff, und das Metall nimmt darin $1\frac{2}{3}$ mal so viel Sauerstoff wie im Oxyde auf. Der Sauerstoff in seinen 3 bestimmten Oxydationsstufen verhält sich also, wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732.

Antimonsaures Kali wird am leichtesten erhalten, wenn ein Theil Antimon oder Schwefelantimon mit 6 Theilen seines Gewichts Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf und ein saures Salz bleibt unaufgelöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten läßt, so gesteht sie zur weissen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fortge-

setzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hie und da geborstenen Masse ein, die, nach dem endlichen Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weiß wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist saures antimonsaures Kali. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochenden Wasser nicht aufgelöst wird. Das Kali nimmt darin doppelt so viel Säure auf, als im neutralen Salze. In den Offizinen hat man ein Präparat, welches vormals Calx antimonii elota genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Theil Schwefelantimon mit 2 Theilen Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonichtsaures Kali. Die Pharmacopoe schreibt vor, daß die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Dies darf deswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz würde gebildet werden, wovon der größte Theil sich beim Waschen auflösen würde. Antimonsaures Natron ist noch nicht untersucht. Antimonsaures Ammoniak wird erhalten, wenn die wasserhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfung zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weißes Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und destillirt, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt. Antimonsaurer Baryt ist in einem geringen Grade in Wasser auflöslich. Er wird als eine weiße nicht krystallinische Masse gefällt, die in der Luft nicht verändert und durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird. Antimonsaure Kalkerde ist sehr wenig in Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an den Boden und an die inwendige Seite

des Glases, ganz so wie kohlensaurer Kalk, ansetzt. Die Verbindung der Antimonsäure mit den übrigen Erden ist nicht weiter untersucht, als daß sie mit ihnen weiße Niederschläge giebt. Säuren ziehen die Base aus allen diesen Salzen und lassen wasserhaltige Antimonsäure zurück.

Sowohl die antimonsauren, als die antimonichtsauren Metallsalze, die ich weiterhin, jedes bei seiner Base, anführen werde, haben eine, mehreren darunter gemeinschaftliche Eigenschaft, welche darin besteht, daß, wenn sie, nach Verjagen des Krystallwassers, durch gelinde Hitze einer Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erlitten; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vorher gewöhnlich dunkele Farbe wird blaß, beinahe weiß, und Säuren, wovon sie mit Leichtigkeit zersetzt werden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Man erkennt hier ganz dasselbe Verhalten, welches wir schon beim Chromoxydul und bei der Zirkonerde bemerkt haben, und dessen Erklärung mit der bei diesen von mir angeführten übereinstimmend zu seyn scheint. Der Versuch gelingt am besten mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Zinkoxyd.

Schwefelantimon findet sich in der Natur fertig gebildet, und als solches kommt das Antimon am gewöhnlichsten vor. Man kann es aus metallischem Antimon und Schwefel, wie gewöhnlich, durch Mitwirkung der Kunst erhalten, und die Verbindung wird von einer schwachen Verbrennungs-Erscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonichte Säure mit gleichen Theilen Schwefel gemischt und erhitzt werden, wobei schweflichte Säure entweicht und Schwefelmetall zurückbleibt. Das im Handel vorkommende Schwefelantimon reinigt man auf die Art von der Bergart, daß man das Erz in steinerne Krüge gelegt hat, die über andere in der Erde niedergegrabene Krüge gestellt sind. Darauf legt man Feuer um die obersten, wodurch das Schwefelantimon

geschmolzen und durch ein im Boden der Krüge befindliches Loch in die unteren fließt; die ungeschmolzene Bergart bleibt in den oberen zurück. Das erhaltene Produkt kommt im Handel unter dem Namen von Antimonium crudum vor. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches beinahe immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält. Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäßen unverändert über. In concentrirter Salzsäure wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional, daher muß es 27,23 pC. Schwefel enthalten.

Schwefelantimon kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionkali niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall umgeändert wird, und es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Schwefelantimon ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Hydrothionalkali auflöslich, aber in weit größerer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiß, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen großen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen Kermes mineralis erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat *). Die beste Art,

diese

*) Dies auf die letztgenannte Weise bereitete Schwefelantimon hat eine dunklere, ins Braune gehende Farbe, weswegen man es

diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines basisches kohlensaures Kali wird mit $2\frac{1}{3}$ Theilen feingeriebenen Schwefelantimons genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig fließt. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bilden sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde, wobei auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, und welches sich mit dem Ueberbleibsel des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Doppelsulfuritum verbindet, worin das Antimon 3 mal so viel Schwefel als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem leberbraunen Körper, Hepar antimonii genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugesetztes Wasser wird dieses Doppelsulphuritum zersetzt; es löst sich Schwefelkalium entweder unverändert, oder als Hydrothionkali, in der Flüssigkeit auf, und bringt eine Portion Schwefelantimon in der Flüssigkeit mit, dessen Menge größer ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Südhitze als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie

---

immer für verschieden hält von dem feuerrothen Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Auflösung des Antimonoxyds bewirkt. Buchner hat gezeigt, daß wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter Kermes mineralis, mit Cremor tartari behandelt, Brechweinstein giebt, und daher als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd angesehen werden muß, worin aber der Oxydgehalt geringer seyn soll, wie in dem unten zu beschreibenden Crocus antimonii. Daß der Kermes mineralis eine solche Zusammensetzung haben kann, ist gar nicht unwahrscheinlich. So viel ist doch gewiß, daß der ganz frisch bereitete Kermes von Hydrothionalkali in der Farbe gar nicht verändert wird, und daß der auf nassem Wege bereitete Crocus augenblicklich dadurch in Kermes verwandelt wird, indem es das Antimonoxyd zersetzt.

noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem eigenen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt er eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis daß nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf dem nassen Wege bereitete Schwefelantimon, oder der Kermes mineralis der Pharmaceuten, wird sehr häufig als ein inneres Heilmittel benutzt. Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke stehen läßt, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimonichten Säure proportional, die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, und theils dadurch gebildet hat, daß während der Zeit, daß die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, und dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welcher dadurch einen Ueberschuß von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens

mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. Diese hellere Verbindung, die auch in der Pharmacie benutzt wird, ist Sulphur auratum antimonii genannt, und als eine Mischung von Kermes mit Schwefel angesehen worden, weil sie bei ihrer Auflösung in concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt und Schwefel zurückläßt*); aber sie giebt diesen Schwefel ab, weil das Antimon, bei seiner Oxydation zum Oxyd auf Kosten des Wassers, nicht die zur Aufnahme des Schwefels hinreichende Menge Wasserstoff entbindet. So wie sie gewöhnlich in der Pharmacie vorkommt, ist sie jedoch ein Gemenge von Kermes mit der hier erwähnten rötheren Verbindung. Da es bisweilen nöthig ist, Sulphur auratum in einer größeren Quantität zu bereiten, als die, worin es als Nebenproduct bei der Bereitung von Kermes erhalten wird, so schmilzt man gewöhnlich 10 Th. basisches kohlensaures Kali, 20 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel zusammen, löst die Masse in Wasser auf und schlägt sie mit verdünnter Schwefelsäure nieder.

Da beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit basischem kohlensauren Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die des Schwefels gebildet wird, so sollte man erwarten, daß die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonichten Säure völlig würde zersetzt werden. Aber wir haben gesehen, daß die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, daß der größere Theil des antimonichtsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daß eine unauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflös-

*) Man behauptet, daß sie auch durch Digestion mit flüchtigen Oelen, z. B. Terpenthinöl, auf eine solche Art zersetzt werden soll, daß das Oel den Schwefel auszieht und gewöhnliches Schwefelantimon zurückläßt.

lich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daß die ganze Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen seyn, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonichten Säure bei dieser Operation, hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefäßen davon, daß sich eine Portion metallischen Antimons abscheidet, welche in reguliniſcher Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zum Oxyd und nicht zur antimonichten Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff, welchen das Antimon, um antimonichte Säure zu bilden, aufnimmt, entspricht. Wenn die Operation in verschlossenen Gefäßen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt. Wird Schwefelantimon in verschlossenen Gefäßen mit einer weit größeren Quantität basischen kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die ganze Portion des Schwefelantimons in die Auflösung mitfolgt, ist zweifach: erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in basischem kohlensauren Kali auflöslich ist.

Basisches kohlensaures Kali schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in

großem Ueberschuß vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, oder als ein in Schwefelantimon aufgelöstes Doppelsulfuretum von Kalium und Antimon anzusehen.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium oder mit Hydrothionkali auf, und 49 Theile vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in der Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern Crocus antimonii genannt ward. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält, aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber in Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Salzsäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daß sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon, oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Hydrothionammoniak übergießt, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Schwefelantimon und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit con-

centrirter Salzsäure behandelt, wird sie leicht mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelantimon Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, daß das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Schwefelantimon in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas ins Gelbe schillernd; aber wenn man eine einigermaßen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Schwefelantimon mit einer einigermaßen concentrirten Auflösung von Hydrothionalkali, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei die Menge des Alkali's, welche das Schwefelmetall aufnimmt, die Hälfte seines Schwefelwasserstoffs verliert; aber man kann auf diese Weise das Hydrothionalkali nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Hydrothionkali behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Dagegen wird weder die antimonichte Säure, noch die Antimonsäure davon verändert, aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonichtsaurem Alkali mit Hydrothionalkali, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, Sulphur auratum antimonii giebt. Diese Eigenschaft der Säuren des Antimons macht eine leichte

Art aus, sie auf dem nassen Wege vom Oxyd zu unterscheiden.

Wird Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die, in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelalkali. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel, soll diese Operation jedoch einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmten Schwefelantimons $22\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes, basisches kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde kocht, wonach sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäß filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er muß, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht + 25° übersteigt, getrocknet werden.

Die Bereitung des Kermes mineralis, d. i. des Schwefelantimons, auf dem nassen Wege, wurde schon von Lemery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahr 1720 von einem Wundarzte, La Ligerie.

Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Schwefelantimons zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchimisten nannten das Schwefelantimon in dieser Hinsicht Lupus metallorum. In den Offizinen wird Schwefelantimon zum feinen Pulver gerie-

ben und als Heilmittel benutzt. Es hat den Namen Antimonium praeparatum.

Schwefelantimon wird beim Glühen zersetzt, der Schwefel oxydirt, und das Metall zum graugelben Oxyd verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einer Tabackspfeife von Thon, bei einer so gelinden Hitze, daß die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muß sie abgekühlt und aufs neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr für die Schmelzung, vermehrt werden; und wenn sich kein Geruch von schweflichter Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimonichter Säure und aus zufälligen Ueberbleibseln von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, die bisweilen völlig durchsichtig ist, welche unter dem Namen Vitrum Antimonii in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe von Antimon angesehen, bis daß Proust zeigte, daß sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sey, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als einen Beweis, daß sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schweflichter Säure oder Schwefelsäure enthält, führt er an, daß, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflichte Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt wird, und man ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhält. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Schwefelantimon, so wird dieses vom Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste

Gasentwickelung. Daher, wenn man in den Offizinen das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so daß es vollkommen oxydirt worden ist, pflegt man diesem durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Schwefelantimon, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, je dunkeler wird das geschmolzene Glas. $\frac{1}{3}$ Schwefel gegen das Oxydul giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. — Vitrum antimonii soll, nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durchsichtig und hell seyn. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Schwefelantimon, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man schrieb Vitrum antimonii zur Bereitung des Brechweinsteins vor, weil man glaubte, daß es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit hiezu hängt jedoch davon ab, daß Säuren in Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und den Crocus antimonii unaufgelöst zurücklassen.

Diese letztere ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältniß, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil Vitrum antimonii entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd in Ueberschuß ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung in der Natur als nadelförmige, große Krystalle; sie hat den deutschen Namen Rothspießglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von Heinr. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, daß $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Mischt man so eben niedergeschlagenes Schwefelantimon mit salzsaurem Antimonoxyd, welches man mit schwacher Salzsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches,

statt vorher braun zu seyn, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Schwefelantimon mit Salzsäure, bis daß sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege Crocus antimonii zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heiß gemacht wird, daß sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Lager, von welchen das obere Hepar antimonii ist und weggenommen wird. Das untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse des vorigen Lagers, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein saffranbraunes Pulver, welches Crocus antimonii elotus genannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Menge der Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als Vitrum antimonii, an Säuren Antimonoxyd ab. Ich habe auch diese dunklere Verbindung Hepar antimonii genannt, und den Namen Crocus bloß den helleren Verbindungen gegeben, die noch mehr Oxyd enthalten.

Phosphorantimon ist weiß, hat metallischen Glanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weißen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weiß, mit Kohlenstoff und Wasserstoff.

Selenantimon wird erhalten, wenn Antimon mit Selenium zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selenium abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt

bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selenium bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem Vitrum und dem Crocus antimonii entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr glaublich, daß das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhält. Arsenik und Antimon bilden eine spröde, graue Metallmasse. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, und bei einer Temperatur, die kaum diejenige übersteigt, wobei Antimon schmilzt. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelins Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsteinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weißglühhitze, erhitzt werden. Man erhält dann nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurückläßt. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsteinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden diese Verbindungen sogar von basischem kohlensauren Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, je reicher werden sie an Kalium und Natrium. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver

gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Naphtha aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft zerstört. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuß von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 pC. Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen Weißglühhitze aussetzt. Man läßt die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher aus dem Tiegel herausnimmt, so zündet sie sich an und brennt sogar mit Funkensprühen. — Keine dieser Metallmischungen läßt sich bei der Weißglühhitze verflüchtigen.

Antimonsalze. Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonsalze sind: ein schwacher metallischer Geschmack, daß sie bei der Verdünnung mit Wasser getrübt werden, daß Hydrothionalkali sie mit feuerrother Farbe niederschlägt, und daß das Antimon durch Eisen und Zinn aus ihnen metallisch niedergeschlagen wird. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von concentrirter Blutlauge gefällt.

Schwefelsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflichte Säure, und man erhält eine weiße Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimonoxyd ist. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unaufgelöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Schweflichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure digerirt wird, oder wenn man durch salzsaures Antimonoxyd schweflichtsaures Gas leitet. Es ist unauflöslich. Es giebt kein salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl

die Säure, als das Wasser, wird zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der größere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefäße anschießt. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt, und läßt das Oxyd rein zurück. Salzsaures Antimonoxyd erhält man entweder, wenn Antimonpulver mit oxydirtsalzsaurem Gas behandelt wird, oder auch wenn man Schwefelantimon mit salzsaurem Queckfilberoxyd destillirt, wobei salzsaures Antimonoxyd bei einer gelinden Hitze überdestillirt und Schwefelqueckfilber in der Retorte zurückbleibt. Da das Queckfilbersalz kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimonsalz. Es fließt in Wärme wie ein Oel, aber es gesteht krystallinisch beim Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals Butyrum antimonii genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Queckfilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern Cinabaris antimonii genannt wurde. Zum medizinischen Gebrauch wird dieses Salz auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Theile decrepitirtes Kochsalz und 1 Theil Crocus antimonii, und destillirt dies Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Theil stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; und in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, salzsaurem Natron mischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt und salzsaures Antimonoxyd in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde vorher in

der schwedischen Pharmacopoe Causticum antimoniale genannt. In der Luft stößt es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt, schlägt es ein basisches Salz nieder, welches vormals Pulvis algarothi genannt wurde. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es ein neutrales Salz, welches überdestillirt, und Oxyd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlensauren Alkalien zersetzt, welche die Säure ausziehen und das kohlensäurefreie Oxyd zurücklassen. Das basische Salz enthält, nach Bucholz, 4,7 pC. Salzsäure, und soll bisweilen in krystallinischer Form erhalten werden können. Die Flüssigkeit, woraus es sich niedergeschlagen hat, ist sauer, und man bedient sich derselben zum Reinmachen von gelbem Wachsleder, z. B. von Stiefelkragen, die ihre ursprüngliche gelbe Farbe davon wiedererhalten. Man bedient sich auch dieser Flüssigkeit, um Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, einen dünnen und gleichförmigen Ueberzug von Oxyd zu geben, wodurch es das Metall gegen fernere Oxydation schützt. — Man kann Antimonoxyd in flüssiger Salzsäure auflösen, aber diese Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes salzsaures Antimonoxyd, und kann also nicht neutral werden. Jodsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn Antimon mit Jodsuperoxyd gemischt wird, mit welchem die Masse sich ohne Mitwirkung äußerer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es löst sich in Wasser leicht auf und wird von kaustischem Kali nicht niedergeschlagen. Phosphorsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man das Oxyd mit Phosphorsäure digerirt. Die erhaltene Auflösung kann, nach Wenzel, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und giebt abgedampft eine schwärzlichgrüne, zerfließende Masse, die, bis zur Trockne abgedampft, zu Glas geschmolzen werden kann. Man hat ein pharmaceutisches Präparat, welches Pulvis antimonialis oder, nach sei-

nem Erfinder, dem englischen Arzt James, Pulvis Jacobi genannt wird, als ein phosphorsaures Antimonoxyd angesehen. Man erhält es nach seiner Angabe, wenn man gleiche Theile zeraspeltes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine weiße Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts anders, als ein Gemenge von antimonichter Säure mit phosphorsaurem Kalk, worin jedoch eine kleine Portion antimonichtsaure Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann, und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers, fand ich, daß es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonichte Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsauren Kalk, welcher ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 pC. in Wasser auflösliche antimonichtsaure Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Offizinen höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 pC. antimonichte Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weiß gebrannt werden. Es ist klar, daß nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann. Flußspathsaures und borarsaures Antimonoxyd sind unbekannt; man sieht sie als unauflöslich an. Kohlensäure hat man mit diesem Oxyd nicht verbinden können. Arseniksaures Antimonoxyd wird durch Zersetzung des salzsauren Antimonoxyds mit arseniksaurem Kali erhalten; es schlägt sich als ein weißes Pulver nieder. Arsenichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn Antimon mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Die Säure wird zur arsenichten Säure reducirt, und wenn man die Flüssigkeit verdünnt, wird das arsenichtsaure Salz niedergeschlagen. Molybdänsaures und chromsaures Antimonoxyd werden als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Das erstere ist in kochendem Wasser auflöslich. Essigsaures Antimonoxyd

wird bei der Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schießt in kleinen Krystallen an. Vormals ward es als Brechmittel benutzt. Kleesaures Antimonoxyd erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getröpfelt wird. Es löst sich nur langsam auf und wird als ein krystallinisches Pulver nidergeschlagen. Weinsteinsaures Antimonoxyd erhält man durch die Auflösung des Oxyds in Weinsteinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schießt in vierseitigen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Benzoesaures Antimonoxyd giebt ein weißes, blättriges, in der Luft unveränderliches Salz, welches sowohl in Alkohol, als in Wasser auflöslich ist. Bernsteinsäure und Ameisensäure lösen beide das Antimonoxyd auf, aber die Salze, die sie bilden, sind unbekannt. Blausäure giebt mit dem Antimonoxyd eine auflösliche Verbindung. Der beim Niederschlagen von salzsaurem Antimonoxyd mit einer schwachen Blutlauge erhaltene Niederschlag, entsteht nur vom Wasser und enthält keine Blausäure.

Doppelsalze. Von diesen ist bis jetzt nur ein einziges mit einiger Sicherheit bekannt, und dieses macht das vorzüglichste Antimonial-Präparat zum medizinischen Gebrauch aus. Dieses ist die Verbindung der Weinsteinsäure mit Kali und Antimonoxyd. Sie wurde vorher in der Pharmacie Tartarus emeticus, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man saures weinsteinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hiezu paßt am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das salzsaure oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheißem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd immer theurer ausfällt, bereitet

man

man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon beim Antimonoxyd angeführt habe. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts Cremor tartari und 5 bis 6 Theilen Wasser, und kocht das Gemenge, bis daß die ganze Quantität von Cremor tartari aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom Cremor tartari sind zwar mehr als hinreichend, um sich unter einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschuß des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsteinsäure im Cremor tartari zu sättigen. Das Wasser ist in der Menge enthalten, daß der größere Theil der neuen Verbindung beim Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schießt in großen Krystallen an, die in der Luft weiß werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Th. kalten und in 1,88 Th. kochendheißen Wassers auf. Es geschieht bisweilen, daß, nachdem das Doppelsalz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wiedernimmt. Diese Krystalle sind neutraler weinsteinsaurer Kalk, der durch die Sättigung der freien Säure seine Auflöslichkeit verloren hat, welcher aber später, als das Doppelsalz krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in einer anderu Proportion unter den Bestandtheilen zu seyn scheint.

Die Vorschrift in unserer älteren Pharmacopoe, Crocus mit Cremor tartari eine Stunde zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten Cremor tartari enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung

des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser zu seiner Zusammensetzung immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsteinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet wird, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des sauren weinsteinsauren Kali's mit überschüssigem Antimonoxyd in größerer Menge erhalten wird, ist noch gar nicht untersucht.

Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens davon herrührten, daß man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, daß dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschieht, indem man Salzsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsteinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, daß dieses 3 mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Daher wenn der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsteinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also auf 100 Theile Weinsteinsäure 38,61, Antimonoxyd 42,99, Kali 13,26, und Wasser 5,14. Wallquist hat gefunden, daß der größte Theil der anderen weinsteinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bildet, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsteinsaurer Baryterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsteinsäure 31,5, Antimonoxyd 36,94, Silberoxyd 27,31, und Wasser 4,25. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsteinsäure, wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so

äußert Wallquist die Vermuthung, daß diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren seyn können, worin die Base zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, daß die basischen Oxyde, welche sich mit saurem weinsteinsauren Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Es wäre auch allerdings möglich, daß die Weinsteinsäure, deren Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arsenikſäure, 5mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgt, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2:5 verhalten muß, wie es auch hier der Fall ist. Die Pharmacopoeen nehmen noch ein Präparat dieses Salzes auf, welches man erhält, wenn Crocus antimonii mit 24 mal so viel spanischen Weins 24 Stunden digerirt wird. Dieser Wein erhält nachher den Namen Vinum antimoniatum. Er ist ein schlechtes Präparat, dessen Antimongehalt veränderlich ist, je nachdem der Wein mehr oder weniger sauer ist. Es muß von den Aerzten nicht angewandt werden, sondern man kann statt dessen eine bestimmte Menge des reinen Doppelsalzes auflösen lassen, wodurch man ein zuverlässiges Arzeneimittel erhält.

Ich übergehe eine Menge Antimonial-Präparate, die vormals in der Arzneikunst angewandt wurden, und die von dem unkultivirten Zustande der Chemie zu der Zeit ihrer Erfindung zeugen. Spätere Erfahrungen haben sie als unsicher oder unnöthig verworfen. Solche sind: Nitrum antimoniatum, Regulus antimonii medicinalis, Tinctura antimonii tartarisata, genuina Mangoldii und saponata Schutzii, Sapo stibiatus, Cerussa antimonii etc.

Antimonpräparate haben, als Arzeneimittel, eine überaus große Anwendbarkeit. Sie wirken, in größerer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxi-

ren; in geringerer Dose machen sie Eckel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten und fördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern mißbrauchten und durch aufs Gerathewohl eingegebene größere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, wodurch diese Präparate eine Zeit über von der Fakultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte αντι (gegen) und dem französischen moine (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als eine Beimengung zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, zur Reinigung des Goldes, und es macht ein Hauptbestandtheil der Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgießen bedient.

7. Tellur. (Tellurium.)

Dieses Metall kommt sehr selten und immer reguliniſch in der Natur vor. Man hat es bisher nur in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, bisweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist. In Norwegen hat man geringe Quantitäten davon in Verbindung mit Wismuth und Selenium gefunden. Man soll es auch in Connecticut in Amerika gefunden haben. Es wurde im Jahr 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, welcher, aus Mißtrauen zu seiner eigenen Entscheidung, eine kleine Probe des neuen Metalls Bergman zuschickte, um zu erfahren, ob es Antimon war oder nicht. Bergman fand, daß dieses Metall nicht Antimon war; aber wegen der geringen Quantität der eingesandten Probe, konnte er die Eigenschaften dieses Metalls nicht näher bestimmen. Dieses geschah erst 16 Jahre später, als Klaproth die Untersuchung dieser Golderze unternahm. Er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen dieses neuen Metalls, und gab ihm den Namen Tellurium.

Das tellurreichste Erz wird gediegenes Tellur genannt, und besteht, nach Klaproth, aus ¼ pC. Gold, 7¼ pC. Eisen und 92½ pC. Tellur. Um das Tellur darzustellen, löste Klaproth das Fossil in Salpetersäure auf, und mischte die Auflösung mit kaustischem Kali, bis daß der weiße Niederschlag, der sich zuerst zeigte, sich wieder aufgelöst hatte und das Eisenoxyd unaufgelöst zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Salpetersäure völlig neutralisirt, wobei das Telluroxyd niedergeschlagen wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und 100 Theile davon wurden mit 9 Theilen Kohlenpulver gemischt und in einer gläsernen Retorte im Sandbade erhitzt. Bei einer gewissen erhöheten Temperatur wurde das Tellurmetall mit einer kleinen Detonation reducirt, ein Theil des Metalls wurde im oberen Theile der Retorte sublimirt, und am Boden blieb ein geflossenes Metallkorn liegen. Auf diese Art gewonnen, enthält jedoch das Metall eine Quantität Kalium, das mit dem Tellur zugleich aus dem Kali reducirt wird, welches das Telluroxyd immer zurückhält, wenn man es aus einer alkalischen Auflösung gefällt hat. Das Kalium kann jedoch davon getrennt werden, wenn das Metall mit einer kleinen Menge Telluroxyd gemischt und geschmolzen wird. Das reducirte Tellurmetall hat, nach Klaproth, eine dunkele Zinnfarbe, wenig Glanz, ein blätteriges Gefüge und eine stark spiegelnde Bruchfläche. Bei langsamer Abkühlung wird es an der Oberfläche krystallinisch. Sein specifisches Gewicht ist 6,115. Es ist spröde, sehr leichtflüssig, und steht in dieser Hinsicht zwischen Blei und Antimon; es verfliegt bei einer höheren Temperatur. Es wird nur von der Salpetersäure und von der Salpetersalzsäure aufgelöst.

Man kennt bisher bloß eine einzige Oxydationsstufe des Tellur; diese erhält man sowohl, wenn das Metall in offener Luft oxydirt, als wenn es in Salpetersäure aufgelöst wird. Wenn Tellur in der freien Luft erhitzt wird, entzündet es sich

und brennt mit einer lebhaften, blauen, an den Kanten grünlichen Flamme, und einem dicken, weißen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, aber wenn es, wie es nicht selten geschieht, eine Beimischung von Selenium hat, so erhält der Rauch den Geruch von verfaulten Rettigen; Klaproth sah diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs an. Diesen Geruch bringt aber jedoch das Tellur nicht hervor, welches aus der natürlichen Verbindung von Tellur mit Gold und Silber, die man Aurum graphicum, oder Schrifterz nennt, erhalten wird. Man erhält das reinste Telluroxyd, wenn das Tellurmetall in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft und gelinde geglüht wird. Schlägt man es aus der Auflösung mit einem Alkali nieder, so verbindet es sich mit einem Antheil des Fällungsmittels. Das niedergeschlagene Telluroxyd ist weiß, pulverförmig. Das geschmolzene ist farbenlos, klar, aber nach dem Erkalten strohgelb und hat einen strahligen, krystallinischen Bruch. Geglüht verflüchtigt es sich leicht. In dieser Hinsicht gleicht es dem Antimonoxyd, aber dieses ist flüchtiger, und wenn bei Löthrohrversuchen die Stelle, woran sich das Oxyd abgesetzt hat, aufs neue erhitzt wird, so verfliegt das Antimonoxyd und läßt den Flecken leer, aber das Telluroxyd bildet kleine, farbenlose Tropfen, die nur erst bei einer noch höheren Temperatur verfliegen. Man kann sie auch daran unterscheiden, daß der vom Antimon auf der Kohle gemachte Beschlag mit einer bläulichen, oder mit keiner Farbe in der reducirenden Flamme verschwindet, da das Telluroxyd im Gegentheil den Kanten der Flamme eine sehr schöne grüne Farbe mittheilt.

Das Telluroxyd hat die doppelte Eigenschaft, Salze als Säuren mit den Salzbasen und als Basen mit den Säuren zu bilden. Es enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und seine Sättigungscapacität als Säure ist die Hälfte seines Sauerstoffgehalts, oder 9,935.

Tellursaure Salze erhält man, wenn das Telluroxyd mit

Alkali behandelt wird, und nachher aus dieser Verbindung durch doppelte Zersetzung. Sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht. Tellursaures Kali löst sich in Wasser nur schwer auf, wird im Kochen leichter aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten als ein weißes Pulver, ohne deutliche Zeichen zur Krystallisation, nieder. Schmilzt man Salpeter mit Telluroxyd zusammen, so wird die Salpetersäure ausgetrieben und man erhält eine emaillweiße Masse, die sich in kaltem Wasser nur schwer auflöst. In kochendem Wasser aufgelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, giebt es einen weißen Niederschlag, der auf Lackmuspapier wie Säure reagirt und in der Destillation Wasser giebt. Es ist saures tellursaures Kali. Tellursaures Ammoniak verhält sich ebenso. Tellursaurer Kalk und Baryt sind beide unauflösliche, weiße Niederschläge. Tellursaure Erden im Allgemeinen, sind unauflösliche Niederschläge, die man erhält, wenn ihre Neutralsalze mit einer Auflösung von tellursaurem Kali niedergeschlagen werden. Die meisten schmelzen leicht und werden auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt, wobei eine metallische Legirung beider Metalle gebildet wird.

Das Tellur verbindet sich, nach Klaproth, mit Schwefel in zwei Verhältnissen. Schwefeltellur im Minimum ist stahlgrau, halbgeflossen, porös und von mittelmäßigem Metallglanz. Wird es mit mehr Schwefel geschmolzen, so erhält man ein bleifarbiges, strahliges, krystallisirtes, im Maximum geschwefeltes Tellur. Es ist noch unbekannt, ob Tellur mit Phosphor und mit Kohlenstoff verbunden werden kann.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen. Ritter entdeckte zuerst diese Verbindung, und Davy hat nachher unsere Kenntnisse davon erweitert. Wenn man bei der Zersetzung einer Flüssigkeit in der elektrischen Säule sich des Tellurs zum Leiter am negativen Pole bedient, so

färbt sich die Flüssigkeit purpurroth, und es setzt sich allmählig ein braunes Pulver ab, welches Tellurwasserstoff im Maximum von Tellurgehalt ist. Schmilzt man Tellur mit Zinn oder Zink zusammen und übergießt das Gemenge mit Salzsäure, so entwickelt sich ein Gas, welches dem Schwefelwasserstoffgas so sehr ähnelt, daß man es, dem Geruch nach, schwerlich davon unterscheiden kann. Dieses Gas röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser auflöslich, und verbindet sich mit verschiedenen Salzbasen zu eigenen Salzen. Es ist Tellurwasserstoff im Minimum von Metallgehalt. Die Auflösung desselben in Wasser ist klar, aber in der Luft oder in Berührung mit Salzsäuresuperoxydul wird sie zersetzt, nimmt eine braune Farbe an und setzt Tellurmetall ab, welches, wenn man nachher Salzsäuresuperoxydul zusetzt, als salzsaures Telluroxyd aufgelöst wird. Tellurwasserstoff hat alle Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. So wie dieses, reducirt es alle Metallauflösungen, und es bildet sich dabei eine metallische Legirung von Tellur und den aufgelösten Metallen. Wenn Tellurwasserstoff mit den Alkalien oder den alkalischen Erden in Berührung kommt, so werden diese davon zersetzt, indem im Wasser auflösliche Tellurmetalle gebildet werden. Ob es Verbindungen von Tellurkalium, Tellurnatrium u. s. w. mit Tellurwasserstoff giebt, welche den Hydrothionalkalien entsprechen, ist zur Zeit noch nicht untersucht, und die Seltenheit des Tellurmetalls erschwert eine Untersuchung dieser Verbindungen. Der Tellurwasserstoff scheint mit dem Schwefelwasserstoffgas proportional zusammengesetzt zu seyn, so daß er bei der Zersetzung der Metallsalze nur Wasser und Tellurmetall bildet, ohne daß irgend ein Bestandtheil überschüssig vorhanden wäre. Er enthält 2,99 pC. Wasserstoff.

Das Tellur verbindet sich leicht mit anderen Metallen, und verhält sich in diesen Verbindungen zu den Metallen, wie der Schwefel und das Arsenik in den Schwefel- und Arsenikmetallen. Die Natur bringt in den vorhererwähnten siebenbür-

gischen Gruben Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei und Tellureisen hervor. Mit Kalium verbindet es sich, nach Davy, wobei die Verbindung bis zum Glühen erhitzt wird, so wie es geschieht, wenn Kalium oder irgend ein anderes Metall mit Schwefel verbunden wird. Er erhielt dieselbe Verbindung, wenn 100 Gran Telluroxyd, 20 Gran Kali und 10 Gran Kohle, wohl gemischt, in einer gläsernen Retorte erhitzt wurden. Die Masse wurde reducirt und glühte in der Retorte, ehe sie noch von außen diesen Grad der Hitze erreicht hatte. Es schmilzt nicht vor dem Glühen. Enthält es eine hinreichende Quantität Tellur, so wird es gänzlich, ohne die geringste Entwickelung von Gas, in Wasser aufgelöst und das Wasser färbt sich purrpurroth. Enthält es eine geringere Quantität Tellur, so sieht es grau aus und wird unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas aufgelöst. Bei dieser Auflösung löst sich entweder das Tellurkalium unverändert in Wasser auf, oder es wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium zu Kali, und der Wasserstoff mit dem Tellur, woraus Hydrotellurkali entsteht. Läßt man diese Auflösung in der Luft, so überzieht sie sich in einigen Minuten mit einer dünnen Haut von metallischem Tellur, die sich fortdauernd vermehrt, bis daß endlich die ganze Quantität des Tellurs ausgefällt ist. Gießt man Salzsäure in die von Tellurkalium in Wasser erhaltene Auflösung, so entwickelt sich Tellurwasserstoffgas mit Aufbrausen. Kocht man Tellur mit concentrirtem kaustischen Kali, so erhält man eine ähnliche, weinrothe Flüssigkeit, die sowohl durch Verdünnung als durch Erkalten niedergeschlagen wird und nachher kein Tellur mehr enthält. Es oxydirt sich dabei etwas Tellur auf Kosten des Kali's oder des Wassers, und es bildet sich tellursaures Kali und Tellurkalium, oder auch Hydrotellurkali. Wenn die Masse mit Wasser verdünnt wird, oxydirt sich das Kalium oder der Wasserstoff auf Kosten des Oxyds, und das Metall wird niedergeschlagen. — Mit wasserfreiem Blutlaugesalze (mit Cyaneisen und Cyankalium nämlich) kann Tellur zu

einer homogenen, grauen Masse zusammengeschmolzen werden. Beim Zusetzen von Wasser wird das Blutlaugensalz aufgelöst, und das Tellur bleibt als ein graues Pulver zurück.

Selentellurium erhält man, wenn Selenium und Tellurium zusammengeschmolzen werden. Es entsteht dabei keine Feuererscheinung. Die Verbindung schmilzt leicht, ist metallglänzend und flüchtig, so daß sie überdestillirt werden kann. In der Luft erhitzt, wird sie oxydirt und bildet helle, durchsichtige Tropfen, welche selensaures Telluroxyd zu seyn scheinen.

Die Tellursalze, worin das Telluroxyd die Rolle einer Base spielt, sind wenig bekannt. Sie sind farbenlos, haben einen metallischen und rettigähnlichen Geschmack. Sie werden von den Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird von mehr zugegossenem Alkali aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas schlägt sie mit schwarzer und Galläpfelinfusion mit isabellgelber Farbe nieder. Antimon, Zinn, Zink, Kupfer und Phosphor schlagen das Tellur aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Schwefelsaures Telluroxyd ist leicht auflöslich. Wird Tellurmetall kalt mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man eine kermesrothe Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, metallisches Tellur niederschlägt, und die beim Erhitzen farbenlos wird. Salpetersaures Telluroxyd schießt in kleinen, weißen, leichten, dendritisch zusammengefügten Krystallen an. Salzsaures Telluroxyd wird vom Wasser zersetzt. Es schlägt sich dabei ein basisches Salz nieder, welches wiederaufgelöst wird, wenn man mehr Wasser zugießt. Jodsaures Telluroxyd ist rothbraun, wird in Wasser leicht aufgelöst, nicht von Kali niedergeschlagen, aber giebt eine Art von Doppelsalz, welches man zum Anschießen in kleinen Krystallkörnern bringen kann. Phosphorsaures, arsenikssaures, molybdänsaures und wolframsaures Telluroxyd, sind weiß, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Telluroxyd ist ein

gelbes, unauflösliches Pulver. Das saure Salz ist auflöslich und giebt beim Abdampfen einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt.

8. Tantal.

Dieses Metall wurde im Jahr 1803 von Ekeberg entdeckt. Er fand es in zwei vorher unbekannten Steinarten, die eine aus Finnland, die von ihm den Namen Tantalit erhielt, und die andere aus Ytterby in Roslagen, die er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es mit Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden, und im Yttrotantal kommt es mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure vor. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun angetroffen, und hat den Tantalit auch in Bayern und in Amerika gefunden; aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, worin er es mit der bekannten Fabel von Tantalus verglich, der bis ans Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Einige Zeit vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einer Steinart von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er Columbium nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien vertrieb, und mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr ein blaues, ins Rothe fallendes Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht gehören, aber die im Gegentheil auf Wolframsäure deuten. Wollaston hat darauf durch Versuche an dem von Hatchett untersuchten Mineral gezeigt, daß Columbium und Tantal dasselbe Metall sey, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß Hatchetts Columbiumsäure eine Mischung von Tantaloxyd mit Wolframsäure gewe-

sen ist, obgleich man behauptet, daß Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht hat entdecken können.

Die Reduction des Tantals hat dieselben Schwierigkeiten, wie die der vorhergehenden Metalle, und zwar deshalb, daß man es nicht im geflossenen Zustande hat erhalten können. Ekeberg erhielt es als einen nur leicht zusammengebackenen Klumpen, der an der Oberfläche einigen Metallglanz zu haben schien, und der im Reiben ein dunkeles Pulver gab. Bei einigen Versuchen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz in Fahlun angestellt habe, legten wir Tantaloxyd in einen Kohlentiegel ein, worin wir ein Loch von der Größe eines Gänsekiels gebohrt hatten, stampften das Oxyd etwas zusammen und setzten es darauf in einem lutirten hessischen Tiegel der Hitze aus, die man gewöhnlich zur Schmelzung und zur Reduction von Mangan giebt, und womit, in verschiedenen Versuchen, eine bis $1\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt wurde. Nach dem Erkalten fanden wir das Tantal reducirt, in einem Klumpen zusammengebacken, der die Form des Lochs hatte; es war zusammengeschrumpft und lag ganz los in dem Tiegel. Je stärker die Hitze war und je länger sie gedauert hatte, je grösser war der Zusammenhang in der reducirten Probe, welche an ihrer äußersten Oberfläche ein messinggelbes, metallglänzendes Häutchen hatte. Das auf diese Art erhaltene Metall ist zu pors, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polierstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen metallglänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Bereitung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan zu gehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht recht vollkommen befreit

werden zu können scheint. Das Tantal wird an der Luft nicht verändert. Es giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, daß sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, nicht einmal von Königswasser, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Oxyd, dessen Farbe ungleich ist. Es kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden.

Die Verbindung des Tantals mit dem Sauerstoff kann sich nicht mit den Säuren verbinden; aber sie geht dagegen leicht Verbindungen mit Salzbasen ein, von welchen Eigenschaften die Unauflöslichkeit des Tantals in Säuren und seine Auflöslichkeit in Alkali herrührt. Da wir im Allgemeinen den elektronegativen Oxyden den Namen Säuren geben, so ziehe ich daher den Namen Tantalsäure vor.

Die Tantalsäure wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6 bis 8 mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platinatiegel bis zum glühenden Fluß erhitzt, bis Alles wie eine klare Auflösung fließt, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Aber sie ist in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren

immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Hydrothionammoniak digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weißen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Salzsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weiß geworden ist. Man gießt die saure Flüssigkeit, die das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheißem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft auf Lackmuspapier zu reagiren. Die wasserhaltige Säure enthält 100½ pC. Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Salzsäure. Außerdem, daß die Bereitung der Säure auf diese Art theurer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, daß immer ein Rückstand der Säure in der Salzsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselerde der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem tro-

ckenen Wege beim Schmelzen vom sauren schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in grosser Menge vom sauren oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farbenlos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolfram, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein, so bekommt sie einen Stich ins Blaue. Vom sauren weinsteinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wollaston giebt an, daß die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure auflöslich seyn soll. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Blutlauge zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine grössere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergießt man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb. Vom Hydrothionalkali wird die Tantalsäure mit weißer Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Es geschieht oft, wenn man die wasserhaltige Säure glüht, daß sie zuweilen dieselbe Feuererscheinung hervorbringt, wie das Chromoxyd und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie auf dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie muß, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emaillweiß. Die Tantalsäure kann, durch Behandlung mit einem Alkali, vor dem Löthrohr nicht reducirt werden.

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist nicht mit aller Genauigkeit bestimmt. In den Reductions-Versuchen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz anstellte, gaben 100 Theile wasserfreie Säure 94,8 pC. Metall. Aber als wir darauf dieses Metall oxydirten, erhielten wir ein graues Oxyd, das nicht mehr als 98,5 bis 99 wog, welches jedoch eher von einer unvollkommenen Verbrennung herzurühren schien, als von einem Kohlengehalt, welcher während der Oxydation entwichen, und dem aufgenommenen Sauerstoff nicht völlig gleich war. Die Sättigungscapacität der Tantalsäure scheint ihrem Sauerstoffgehalt gleich zu seyn, d. i. 5,2. Die tantalsauren Salze sind bisher wenig untersucht. Tantalsaures Kali erhält man, wenn die Tantalsäure mit basischem kohlensauren Kali geschmolzen, die Masse darauf zum Pulver gerieben und in Wasser aufgelöst wird. Dabei nimmt dieses das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auf, in dessen Auflösung das tantalsaure Kali beinahe unauflöslich ist. Das Unaufgelöste wird einige Mal mit ein wenig kaltem Wasser abgespühlt, wonach es in kochendheißem Wasser aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung in einem Destillationsapparat ab, so erhält man eine Salzmasse, aber keine Krystalle. Das Salz löst sich wieder in Wasser auf; es hat einen schwachen, etwas metallischen, unangenehmen Geschmack. Seine Auflösung wird von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure, niedergeschlagen. Tantalsaures Natron erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es läßt sich schwerer in Wasser auflösen und schlägt sich aus der kochendheißen Auflösung größtentheils wieder als ein weißes Pulver nieder. Tantalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn wasserhaltige Tantalsäure mit kaustischem Ammoniak übergossen wird. Die Verbindung ist unauflöslich, reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier und giebt beim Glühen Ammoniak und Wasser. Das Ammoniak verfliegt, wenn man das Salz länger an der Luft liegen läßt. In kohlensaurem Ammoniak ist die Tantalsäure in

ge-

geringem Grade auflöslich. Tantalsaurer Baryt, Strontian- und Kalkerde, sind alle unauflöslich. Die letztere kommt in geringer Quantität als Bestandtheil des Tantalits und des Yttrotantals vor. Tantalsaure Yttererde ist unauflöslich. Die basische Verbindung macht ein eigenes Mineral, Yttrotantal genannt, aus, worin die Erde zweimal so viel Sauerstoff als die Tantalsäure enthält.

Die Darstellung des Schwefeltantals ist sehr schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefelwasserstoff, noch vom Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelalkali, weder auf dem nassen noch auf dem trockenen Wege, zersetzt; aber wenn Tantalsäure in einer porzellanenen Röhre bis zur Weißglühhitze erhitzt und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber geleitet werden, so erhält man, nach Rose's Versuchen, Schwefeltantal. Es ist eine dunkelgraue, ungeschmolzene Masse, welche, gepreßt oder gerieben, einen grauen, sehr starken metallischen Glanz annimmt. In offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verglimmt unter Entwickelung von schweflichter Säure. Es wird nicht von kaustischem Alkali zerlegt.

Das Tantal hat man weder mit dem Kohlenstoff, noch mit dem Phosphor verbinden können; mit anderen Metallen kann es zusammengeschmolzen werden. Man hat es mit Eisen, Zinn, Wolfram und Mangan versucht. Wird die Legirung mit einer Säure behandelt, so löst sich das zugesetzte Metall auf und das Tantal bleibt, als ein schwarzes oder dunkelgraues Pulver, unaufgelöst zurück. Tantaleisen kommt in der Natur vor, und macht eine eigene Art Tantalit aus, welche in Finnland vorkommt und sich dadurch auszeichnet, daß es ein grösseres specifisches Gewicht hat, und daß sein Pulver hell zimmtbraun ist.

9. Silicium.

Das Radikal der Kieselerde, welches diesen Namen erhal-

ten hat, ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Davy fand, daß diese Erde nicht durch die elektrische Säule zerlegt werden kann, aber es gelang mir, wenn ich Kieselerde mit Eisenfeilspähnen und ein wenig Kohlenpulver zusammenschmolz, eine Metallegirung von Silicium mit Eisen zu erhalten, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst wurde und ein Skelet von Kieselerde, welches die Form der angewandten Legirung hatte, zurückließ. Bei einem vorzüglich gelungenen Versuche erhielt ich ein geschmeidiges Metall, welches sich, ohne zu zerspringen, in dünne Blättchen ausschmieden ließ, und welches, bei seiner Auflösung in Säuren, bis zu 19 pC. vom Gewicht des Metalls Kieselerde gab. Es hatte ganz die Form des Eisens. Bei diesen Versuchen hängt es sehr davon ab, nicht einen Ueberschuß von Kohle anzuwenden, weil diese sich sonst mit dem Eisen verbindet und die Verwandtschaft desselben zum Silicium vermindert. Es geschieht bisweilen, wenn das Siliciumeisen sehr kohlenhaltig und ungeschmeidig gewesen ist, daß die sehr weiße Kieselerde, die nach der Extraction des Eisens mit Salzsäure zurückbleibt, vom Magnet angezogen wird, obgleich es im Inneren seiner Masse keinen sichtbaren, unzersetzten Theil der Legirung enthält. Diese sehr auffallende Erscheinung hängt jedoch von einem Hinterhalt von Eisen ab, welcher durch die ganze Masse der Kieselerde überall gleich vertheilt ist, welches man auch schon daraus sieht, daß diese Kieselerde durch Glühen roth wird; ich weiß jedoch nicht, in welchem Zustande das Eisen sich darin befindet. Silicium läßt sich auf die nämliche Art mit Mangan, Kupfer, Silber und wahrscheinlich mit einem großen Theil anderer Metalle verbinden.

Davy hat versucht, in einer Röhre von Platina in der Weißglühhitze Kalium über Kieselerde zu leiten, und erhielt ein Gemenge von Kali mit einem dunkelfarbigen Stoff, der kein metallisches Ansehen hatte, und der durch Wasser nicht vom Kali befreit werden konnte, weil er, unter Entwickelung

von Wasserstoffgas, in Kieselerde verwandelt wurde. Er schien in einem gewissen Grade in der Lauge auflöslich zu seyn, und diese nahm davon eine vorübergehende Olivenfarbe an. Aus dem wenig metallischen Ansehen dieses Stoffes schloß Davy, daß er neben Boron, als eine nicht metallische Substanz, gestellt werden müßte. Da die Unterscheidung zwischen Metallen und nicht metallischen Stoffen, in späteren Zeiten gleichgültig geworden ist, und da z. B. Molybdän, Tantal u. m. a. auch nicht in reducirtem Zustande gerade den Glanz, der die Metalle auszeichnet, besitzen, so scheint es besser zu seyn, Silicium den Platz neben diesen zu geben, deren Oxyde so vieles mit der Kieselerde gemein haben. Es ist überdies ziemlich wahrscheinlich, daß der von Davy erhaltene Stoff auch nicht reines Silicium, sondern Siliciumkalium war.

Wir kennen bisher bloß ein einziges Oxyd des Siliciums, nämlich die Kieselerde, die ich bereits im vorigen Theil beschrieben habe. Diese Oxydationsstufe besitzt die ausgezeichnetsten Eigenschaften einer Säure, und alle Eigenschaften dagegen, welche eine Basis charakterisiren, fehlen ihr so gänzlich, daß man ihr schon lange den Namen einer Säure, statt den einer Erde, hätte geben sollen. Sie besteht aus 49,7 Theilen Silicium und 50,3 Theilen Sauerstoff. Die direkten Versuche, durch die Umänderung des Siliciumeisens in Kieselerde und Eisenoxyd, haben gezeigt, daß die Erde ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Sauerstoff enthält; aber die genauere, oben angeführte Zahl, ist aus der, durch sie gesättigten Quantität Base hergeleitet. Die Kieselerde giebt Verbindungen, worin der Sauerstoff der Basis entweder ihrem Sauerstoffgehalt gleich kommt, oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{6}$ davon ausmacht. Die Verbindungen, worin der Sauerstoffgehalt der Basis $\frac{1}{3}$, d. i. 16,766 ausmacht, dürften als neutral angenommen werden.

10. Titan.

Dieses Metall kommt im Urgebirge vor, und die Oxyde

deſſelben machen mehrere Arten von Mineralien aus, nämlich Rutil, Anatas, Menachanit, Nigrin, Iſerin u. ſ. w. Man trifft es in mehreren Europäiſchen Ländern, auch in Schweden, z. B. bei Käringbricka in Weſtmanland, an, wo das Titanoxyd beinahe rein, zufälligerweiſe von Chromoxyd verunreinigt, vorkommt.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von einem engliſchen Geiſtlichen, W. Gregor, entdeckt, als er einen ſchwarzen, dem Schießpulver ähnlichen Sand von Menachan unterſuchte. Er nannte das Foſſil Menachanit, und den neugefundenen Körper Menachin. Als Klaproth im Jahr 1794 den rothen Titanſchörl (Rutil) unterſuchte, fand er, daß dieſer aus einem unbekannten Metalloxyd beſtand, deſſen Radikal er den Namen Titanium gab. Bei der genaueren Unterſuchung von Gregors Arbeit, fand man nachher, daß Klaproth's neues Metall ganz daſſelbe wie Menachin war.

Man erhält Titan im reducirten Zuſtande, wenn Titanſäure mit $\frac{1}{8}$ Kohlenpulver gemiſcht, in einen Tiegel eingelegt, und mit geſtoßenem Glaſe bedeckt wird, der Tiegel wird dann, auf die gewöhnliche Art verkittet, der größten Hitze, die man nur hervorbringen kann, ausgeſetzt. Das reducirte Titan iſt im höchſten Grade ſchwer zum Schmelzen zu bringen; man erhält es meiſtens in einer glänzenden, kupferrothen, kryſtalliniſchen Maſſe. Das gewonnene Titan iſt außerordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, ſogar Agat, iſt in allen Säuren unauflöslich, und läßt ſich nur vermittelſt des Salpeters im Feuer oxydiren, wobei keine Detonation erfolgt, ſondern es geſchieht langſam, und das Stickſtofforydgas entbindet ſich mit Aufbrauſen aus der geſchmolzenen Maſſe.

Unſere Kenntniſſe von dieſem Körper ſind durch einen Zufall ſehr bereichert worden. Man fand im Laufe des Jahres 1822 bei dem Eiſenwerke zu Merthyr Tydwill, in England, in der Eiſenſchlacke kleine rothe, glänzende, cubiſche Kryſtalle, die man für Schwefeleiſen hielt, von welchen aber Wolla-

ston entdeckte, daß sie reines metallisches Titan sind. Diese Krystalle saßen in einem geschmolzenen Eisenoxydulsilicat, aus dessen Höhlen sie hervorragten. Sie waren ganz klein und bildeten regelmäßige Cuben, von denen die größten nur $\frac{1}{40}$ C. Zoll groß waren. Einige zeigten Lücken, wie von ausgefallenen cubischen Stücken, wie man dieses oft beim Kochsalz bemerkt. Sie ritzten Agat ganz deutlich. Vor dem Löthrohr waren sie völlig unschmelzbar, und verloren nur etwas von ihrem Glanze, welcher vom Borax wiederhergestellt wurde, indem das oxydirte sich darin auflöste. Weder Borax, noch kohlensaure Alkalien greifen die Krystalle an.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind neulich von Heinr. Rose näher untersucht worden. Er hat gezeigt, daß seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu seyn, wie man es vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem größten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan scheint auch eine niedrigere Oxydationsstufe zu haben, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram sehr viele Analogie hat, aber die noch nicht mit so vieler Sicherheit, wie die Säure, bekannt ist.

a) Das Titanoxyd wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu seiner Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält dann einen Klumpen, der auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde versehen ist; dieses ist Titanmetall, aber der größere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löste sich das Titanmetall auf. Denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entstehet auf der Oberfläche des Titans eine starke

Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, daß ich lange glaubte, es löste sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen da, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, daß das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen läßt, und kann in glühendem Salpeter kaum oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne daß einige Zeichen zur Reduction der Phosphorsäure sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in der reducirenden Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf dem trockenen Wege bereitet ist, daß das Oxyd nur an seiner äußeren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn legt. Die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine klare Purpurfarbe an, und endlich wird die ganze Quantität des Titans vom Zink in dunkeler Purpurfarbe niedergeschlagen. Es wird jedoch in diesem Zustande so leicht verändert, daß es nicht auf einem Filtrum gewaschen werden kann, und daß es sogar in derselben Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, nach dem Niederschlagen allmählig sich oxydirt und wieder weiß wird, obgleich die Luft keinen Zutritt hat. Es entwickeln sich dabei Luftblasen, die Wasserstoffgas zu seyn scheinen.

Ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd kommt unter dem Namen Anatas, auch nach seinem ersten Fundorte

Disanit genannt, im Mineralreich vor, dessen Krystallform von derjenigen des Rutils so abweichend ist, daß man sie als zwei verschiedene Körper angesehen hat. Dieser Anatas hat denselben grauen Metallglanz, als das auf dem trockenen Wege bereitete Titanoxyd, und wenn man es durchsichtig erhält, leuchtet es oft mit einer dunkelen Purpurfarbe, eben so wie das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd. Doch habe ich es auch im Durchsehen gelblich gesehen. Es wäre möglich, daß es reines natives Titanoxyd ist. Unglücklicherweise ist es eine so große mineralogische Seltenheit, daß man, wenigstens jetzt noch, nicht hoffen kann, eine für eine nähere Untersuchung hinreichende Quantität davon zu erhalten.

b) Die Titansäure wird, nach Rose's Vorschrift, auf folgende Weise aus dem Rutil erhalten: Der Rutil wird zum feinsten Pulver gerieben, geschlämmt, und mit 3 Theilen basischen, kohlensauren Kali's gemischt, womit er in einem Platinatiegel geschmolzen wird. Man laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, welches das überflüssige Alkali aufnimmt, und saures titansaures Kali ungelöst zurückläßt. Sobald beim Waschen die abfiltrirte Flüssigkeit etwas trübe durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird es abgenommen und in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und darauf gekocht, wobei der größte Theil der Titansäure gefällt wird, während Eisen- und Manganoxydul in der Auflösung zurückbleiben. Man kann die, noch von dieser zurückgehaltene Titansäure erhalten, wenn die überflüssige Salzsäure durch Abdampfen abgeschieden wird. Die niedergeschlagene Titansäure wird mit Wasser gewaschen, und wenn sie wie Milch durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird das Waschwasser mit Salzsäure versetzt. Die auf diese Art erhaltene Titansäure enthält jedoch noch Eisen- und Manganoxydul, die entweder durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure, oder am besten dadurch, daß die Titansäure mit Hydrothionammoniak digerirt wird, weggenommen werden. Das Hydrothionammo-

niak nimmt aus der Titansäure Zinnoxyd auf, womit diese oft verunreinigt ist, und reducirt das Eisen- und Manganoxydul zu Schwefelmetallen, die dann von der Salzsäure leicht aufgelöst werden; die Titansäure wird dann mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Sie hat dann eine weisse Farbe, und bleibt weiß nach dem Glühen, obgleich sie, so lange sie heiß ist, citronengelb erscheint. Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Salzsäure, die Titansäure mit Kleesäure oder kleesaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber sie enthält, auf diese Weise dargestellt, immer etwas Eisen, und erhält nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Man kann die Verbindung der Titansäure mit den Säuren nicht als Salze ansehen. Sie haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche die Wolframsäure mit den Säuren giebt. Sie röthen das Lackmuspapier sehr stark. Rose hat gezeigt, daß die Titansäure den überwiegenden Bestandtheil darin ausmacht, und daß ihr Sauerstoff wenigstens 4 mal, und oft ein noch gröfseres Multipel von dem Sauerstoff der stärkeren Säure ausmacht. Die Titansäure verliert durchs Glühen ihre Verwandtschaft zu den Säuren gänzlich, und sie ist dann, wie mehrere andere metallische Säuren, auf dem nassen Wege in Säuren vollkommen unauflöslich. Sie muß, um wieder aufgelöst werden zu können, mit Alkali geschmolzen und dann mit Salzsäure behandelt werden, wie oben angeführt worden. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Theilen Titansäure, 7,78 Theilen Schwefelsäure und 15,39 Theilen Wasser besteht. Das Wasser enthält 3, und die Titansäure 6 mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure. Man erhält die Verbindung von Salzsäure und Titansäure nicht krystallisirt, sondern sie wird im Abdampfen zersetzt: was man als Krystalle davon angesehen hat, ist nur salzsaures Kali gewesen. Aus der Auflösung des sauren ti-

tansauren Kali's in Salzsäure schlagen Phosphorsäure und Arsenikſäure weisse, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fällen im Gegentheil nichts. Kleesäure und ihre Salze geben einen weißen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Kleesäure, und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2, und die Titansäure 4mal so viel Sauerstoff als die Kleesäure. Weinsteinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure weiß nieder. Der Niederschlag ist im Aeußern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefäßen geglüht, wird er schwarz und metallischglänzend. Eine Infusion von Galläpfeln giebt einen bedeutenden, rothgelben Niederschlag, und wenn die Auflösung concentrirt war, erstarrt er wie Blut. Mit Blutlaugensalz soll die Auflösung der reinen Titansäure einen braunen, und die eisenhaltige einen bräunlichgrünen Niederschlag geben. Man behauptet, daß Molybdänsäure und Wolframsäure saures titansaures Kali auflösen soll, und zwar die erstere mit grüner, und die letztere mit blauer Farbe; dieses scheint jedoch eine nähere Untersuchung zu bedürfen.

Wenn es Titansalze gäbe, so gehören sie nur den Verbindungen des Oxyds mit Säuren. Hiervon weiß man doch nicht mehr, als daß die Auflösung in Salzsäure durch Zink eine Purpurfarbe erhält, aber daß sich, auch in verschlossenen Gefäßen, mit der Zeit ein weißer Niederschlag absetzt.

Die Verwandtschaft der Titansäure zu den Salzbasen, ist hingegen weit ausgezeichneter, als ihre Verwandtschaft zu den Säuren. Mit den Salzbasen giebt sie in Wasser unauflösliche Verbindungen. Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird die Kohlensäure ausgejagt, und man erhält eine leichtflüssigere Masse, als das kohlensaure Alkali allein. Geschieht der Versuch im Kleinen, z. B. auf Kohle vor dem Löthrohr, so erhält man eine geschmolzene Perle, die im Durchsehen mit gelblicher Farbe leuchtet, und die im Gestehen

perlengrau und facettirt wird. Hat man richtige Proportionen getroffen, wozu nur einige Uebung gehört, so hat die geschmolzene Perle die Eigenschaft, sobald sie zum Moment des Gestehens abgekühlt wird, welches grade eintrifft, wenn das Glühen endigt, unter dem Gestehen auf einige Sekunden zum völligen Rothglühen erhitzt zu werden, welches von dem Freiwerden der gebundenen Wärme, die sie flüssig machte, herrührt. Wird der Versuch hingegen in einem Tiegel und mit überschüssigem Alkali gemacht, so besteht die geschmolzene Masse nach der Abkühlung, Rose's Versuchen zufolge, aus zwei Lagen, wovon die obere weiß und kohlensaures Alkali ist, die untere dagegen eine schwachgelbliche Farbe hat, stark krystallinisch und von der oberen abgesondert ist, und aus titansaurem Alkali besteht. Dieses wird vom Wasser zerlegt, welches sich eines Theils der Base bemächtigt und ein saures Salz unaufgelöst zurückläßt, ohne bemerkenswerthe Spuren von der Titansäure aufzulösen. Säuren lösen das saure Salz auf, wie ich schon vorher angeführt habe. Werden die sauren titansauren Alkalien ausgewaschen, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit klar durchs Filtrum, so lange sie noch alkalisch ist. Ist hingegen das Alkali völlig ausgeführt, so geht das Wasser etwas trübe durchs Filtrum.

Die Titansäure hingegen, die durchs Kochen der Auflösung des titansauren Kali's in Salzsäure erhalten worden, geht beim Aussüßen sehr leicht durchs Filtrum. Es giebt wohl keinen Körper, der die Eigenschaft hat, so die Poren des dicksten Papiers zu durchdringen, wie die Titansäure. Enthält hingegen das Ausführungswasser eine Säure, ein Alkali, oder ein Salz, so kann man so ziemlich das Milchichtwerden des Ausführungswassers verhindern, vorzüglich wenn man es heiß anwendet.

Das Fossil, welches den Namen Rutil oder Titanschörl erhalten hat, ist native Titansäure mit einer geringen Quantität titansauren Manganoxydul und Eisenoxydul verbunden; und

in den titanhaltigen Eisenerzen scheint Titan als titansaures Eisenoxydul enthalten zu seyn.

Man hat von Zeit zu Zeit, bei Mineralanalysen, die Titansäure mit der Zirkonerde verwechselt, mit welcher sie viel Gemeinschaftliches hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch die Unauflöslichkeit auf dem nassen Wege in kohlensaurem Alkali, und durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äußeren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emaillblaue Farbe.

Die Zusammensetzung der Titansäure ist sehr schwer auszumitteln gewesen, und sie war lange unbekannt; aber sie ist neulich von Rose bestimmt worden. Er fand nämlich, daß sie 33,93 pC. Sauerstoff enthält, und daß ihre Sättigungscapacität die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts oder 16,965 ausmacht. Sie scheint indessen, so wie die Kieselerde, in mehreren Verhältnissen mit den Basen verbunden werden zu können, wo die Verschiedenheit zwischen den sauren, neutralen und basischen Salzen, wegen der schwachen Verwandtschaft der Säure zu den Basen, wenig merkbar ist.

Die titansauren Salze sind bisher nicht studirt, ich kann also hier nichts Specielles von ihnen anführen; aber es kommt, unter dem Namen Sphèn, ein Doppelsalz von titansaurer Kalkerde und kieselsaurer Kalkerde im Mineralreich vor, welches gewöhnlich durch seine schönen Krystalle ausgezeichnet ist.

Schwefeltitan wurde von Rose entdeckt, welcher diese Verbindung erhielt, als er, in einer weißglühenden Röhre von Porzellan, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Titansäure leitete. Die Schwefelung geschieht sehr langsam, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine starke und

anhaltende Hitze. Man erhält das Schwefelmetall in grünen dichten Klumpen, die vom geringsten Reiben einen dunkelgelben, metallischglänzenden Strich annehmen, und welche, durch die feine Vertheilung der Substanz, sich, so wie Pulver von Talkerde, über die Haut zum metallglänzenden Ueberzuge einreiben lassen. In der Luft erhitzt, läßt es sich sehr leicht rösten und bildet Titansäure. In Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt den Schwefel und hinterläßt den größten Theil der Titansäure, wenn das Königswasser mit dem Schwefelmetall gekocht wird. In der Kälte erhält man einen großen Theil der Säure aufgelöst. Es wird von kaustischem Kali zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, das unaufgelöst bleibt, wogegen basisches Hydrothionkali in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie wird nicht von Hydrothionkali aufgenommen; und Schwefeltitan kann weder auf dem nassen Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, noch auf dem trockenen Wege durch Schmelzen mit Schwefel und Alkali, obgleich man das letztere angegeben hat. Die Auflösung des letzteren in Wasser erhält zwar eine grünliche Farbe und enthält Eisen, wenn das Oxyd eine Beimischung davon enthielt; aber Säuren schlagen kein Titan daraus nieder. Schwefeltitan ist, seiner Zusammensetzung nach, der Titansäure proportional, und es enthält, nach Rose, 50,69 Theile Schwefel.

Phosphortitan erhält man, nach Chenevix, wenn phosphorsaures Titan mit Kohlenpulver in einem Tiegel bei strenger Hitze geschmolzen wird. Die Verbindung ist metallisch, weiß, spröde und körnig im Bruch.

Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Die Legirungen sind noch nicht untersucht.

Man bedient sich der Titansäure, um dem Porzellan an der Oberfläche eine gelbe oder braune Farbe zu geben.

II. Osmium.

Dieses Metall wurde 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im Platinasand vor, theils als ein Bestandtheil der Platinakörner, theils in einigen kleinen Körnern, die sich dem Ansehen nach von diesen wenig unterscheiden, aber die Wollaston an ihrem größeren Glanz, ihrer völligen Ungeschmeidigkeit und größerem eigenthümlichen Gewicht, welches bis zu 19,5 geht, da dasjenige der Platinakörner selten über 17,7 reicht, entdeckt hat. Diese Körner bestehen aus einer Verbindung von Iridium mit Osmium. Durch zwei Methoden kann man das Osmium daraus erhalten: a) Man mischt entweder die erwähnten Körner, oder den in Königswasser unauflöslichen Theil des Platinaerzes mit Salpeter, und destillirt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Wenn die Retorte anfängt zu glühen, destillirt Osmiumoxyd als eine ölähnliche Flüssigkeit über, die, erkaltet, fest wird, halb durchsichtig und farbenlos ist, und einen starken, unangenehmen Geruch hat, welcher zum Namen des Metalls, von Ὀσμή, Geruch, die Veranlassung gegeben. Das erhaltene Oxyd wird in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Salzsäure versetzt und daraus mit Quecksilber niedergeschlagen. Das erhaltene Quecksilberamalgama wird durch dünnes Leder gepreßt, und der Rückstand in einer kleinen gläsernen Retorte abdestillirt. b) Nachdem man das osmiumhaltige Iridium mit kaustischem Kali geglüht hat, übergießt man die Masse zur Auflösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Auflösung wird filtrirt und in einer Retorte mit Vorlage, welche eiskalt gehalten werden muß, fast ganz, bis die Masse trocken wird, abdestillirt. Das Osmiumoxyd destillirt mit dem Wasser über, und man erhält eine farbenlose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, woraus das Metall mit Quecksilber gefällt werden kann. Laugier hat ohnedies gezeigt, daß, wenn man bei der Auflösung von Platinasand in Königswasser, das was übergegangen ist, in einem

Destillationsgefäße auffammelt und das erhaltene Destillat mit Kalkmilch sättigt, man durch eine neue Destillation eine nicht unbedeutende Menge Osmiumoxyd erhalten kann.

Das Osmium bildet, in metallischer Form, eine dunkelgraue oder bläuliche, pulverförmige Masse, die beim Ausschluß der Luft die strengste Hitze aushält, ohne zu schmelzen oder verflüchtigt zu werden. Das specifische Gewicht dieses Metalls ist noch nicht bestimmt.

Ob das Osmium mehr als ein Oxyd hat, ist unbekannt. Wenn die destillirte Flüssigkeit, die Osmiumoxyd enthält, mit Salzsäure versetzt wird, und man Zink zusetzt, so wird die Flüssigkeit zuerst blau, ganz so wie es mit Molybdän, Wolfram und Titan geschieht; darauf wird das Osmium ausgefällt, und die Flüssigkeit verliert sowohl den Geruch als die Farbe. Man würde daraus auf eine niedrigere Oxydationsstufe, die eine blaue Farbe hat, schließen können. Das schwarze Pulver, welches mit Zink niedergeschlagen wird, ist nach Vauquelin's Versuchen nicht reines Metall. Destillirt man es, so erhält man zuerst Osmiumoxyd, und darauf ein blaues Sublimat, welches in zurückprallendem Lichte grün leuchtet, und endlich bleibt $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Niederschlages in der Retorte zurück. Es ist nun ein schwarzes Pulver, welches mit dem Polierstahl einen kupferrothen Strich giebt, wie Guatimala Indigo, und welches von einer höheren Temperatur beim Ausschließen der Luft nicht mehr verändert wird, und Osmium zu seyn scheint. Was das blaue Sublimat sey, hat man noch nicht untersucht.

Osmium, welches einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, wird nicht mehr aufgelöst, weder von der Salpetersäure, noch vom Königswasser; aber das so eben gefällte Metall löst sich etwas darin auf, obgleich nur sehr langsam. Wenn Osmium dagegen, bei einer höheren Temperatur, der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt es sich und verfliegt mit einem eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch. Destillirt man

es mit Salpeter, so wie ich es vorher angeführt habe, so erhält man das Oxyd in der Vorlage und im Halse der Retorte, die so kalt, wie es nur möglich ist, gehalten werden müssen. Es ist weiß, glänzend, krystallinisch, durchsichtig und sehr flüchtig, die Dämpfe des Oxyds reizen die Augen, die Nase und den Schlund sehr stark, und sind sehr erstickend. Es hat einen, der Verbindung des Salzsäuresuperoxyduls mit Schwefel nicht unähnlichen Geruch. Es wird leicht und in großer Menge in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farbenlos und kann überdestillirt werden. Sie hat einen süßlichen, und wenn sie concentrirt war, einen ätzenden und brennenden Geschmack, und den Geruch des Oxyds, röthet nicht die Lackmustinktur, und macht, wenn sie concentrirt ist, einen schwarzen Fleck auf der Haut, der nicht abgewaschen werden kann. Von Galläpfeltinktur erhält es zuerst eine Purpurfarbe und färbt sich darauf blau, und es ist so sehr gegen dieses Reagens empfindlich, daß eine Flüssigkeit, die so wenig Osmium enthält, daß sie keinen Geruch hat, davon blau gefällt wird. Säuren zerstören nicht diese blaue Farbe. Mischt man die Auflösung von Osmiumoxyd mit Alkohol, so wird es, wenigstens zu einem gewissen Grade, davon reducirt und in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Aether bewirkt diese Veränderung noch früher. Alle Metalle, außer Gold, Platina, Rhodium und Iridium, schlagen Osmium metallisch aus dieser Auflösung nieder. Der Niederschlag kann nicht reines Osmiummetall seyn, weil eine Säure zur Auflösung des neugebildeten Metalloxyds fehlt; sondern sie ist eine Verbindung vom Metalloxyd mit vielleicht einer niedrigeren Oxydationsstufe von Osmium, und wird deswegen von Salpetersäure aufgelöst, welches mit dem reinen Metall nicht geschieht. Wenn Osmium der Einwirkung von gasförmigem Salzsäuresuperoxydul ausgesetzt wird, so condensirt sich das Gas, und man erhält eine Flüssigkeit, die erst grün und dann gelbroth ist. In der Luft giebt diese Flüssigkeit einen dicken, weißen und erstickenden Rauch. In verschlossenen Ge-

fäßen kann sie überdestillirt werden. Sie wird in Wasser leicht aufgelöst. Osmium verbindet sich dagegen nicht mit dem Jodsuperoxyd, welches davon unverändert abdestillirt wird.

Das Osmiumoxyd verbindet sich nicht mit Säuren. Die rauchende Flüssigkeit, die sie mit dem Salzsäuresuperoxydul giebt, ist eher als eine Doppelsäure zu betrachten, derjenigen, die man mit Phosphor, Selenium und Arsenik erhält, ähnlich. Dagegen verbindet sich dieses Oxyd mit Salzbasen, besonders mit den kaustischen, feuerfesten Alkalien, wodurch es seinen Geruch und seine Flüchtigkeit verliert, und selbst in der Glühhitze zurückgehalten wird. Osmiumsaures Alkali ist gelb von Farbe.

Ob das Osmium mit Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff oder Wasserstoff verbunden werden kann, ist unbekannt. Es verbindet sich mit den Metallen, obgleich die Verbindungen bisher nicht untersucht worden sind; man weiß, daß ihre metallische Eigenschaften und Geschmeidigkeit nicht davon zerstört werden. Man hat es mit Kupfer und Gold zusammengeschmolzen, und hat geschmeidige Legirungen erhalten, die von Königswasser vollkommen aufgelöst werden. Ich habe angeführt, daß es, wenn es mit Queckſilber gefällt wird, damit sich zu einem Amalgam verbindet.

12. Gold. (Aurum.)

Das Gold wird nur in kleinen Quantitäten angetroffen; aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmeren Zonen der Erdkugel am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenikmetallen gemischt. Es begleitet oft Schwefeleisen, und nach Gahns Erfahrung giebt es kaum irgend einen Schwefelkies, welcher nicht Spuren von Gold zu erkennen giebt, wenn er mit gehöriger Genauigkeit darauf geprüft wird. In der größten Menge, und mit der geringsten Mühe, erhält man das Gold im südlichen Amerika,

wo

wo man es gewöhnlich in größeren und kleineren Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmsten europäischen Goldgruben findet man in Ungarn; und es giebt auch in Schweden bei Edelfors eine Goldgrube, wo das Gold mit Schwefelkies vorkommt, aber wo der Goldgehalt so gering ist, daß man es nicht ohne Verlust gewinnen kann. Außerdem wird ein wenig Gold bei der Kupfergrube in Fahlun erhalten.

Man trennt das Gold durch Quecksilber aus seinen Erzen, nachdem die meisten fremden Stoffe durch Waschen und Schlämmen abgeschieden worden sind, preßt das Amalgam durch dünnes Leder, und destillirt das Queckſilber ab, wobei das Gold mit einem Antheil Silber, wovon es oft begleitet wird, zurückbleibt. Man prüft diese Erze folgendermaßen auf Gold: Das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft, und die Solution mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, wodurch das Gold gefällt, und auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet wird. Goldhaltiges Schwefeleisen wird auf die Art geprüft, daß das Schwefeleisen pulverisirt und in rauchender Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Gold und Schwefel unaufgelöst zurückbleiben. Der Schwefel wird in einem Tiegel abgeraucht, und das Gold bleibt zurück. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen röstet, bis der Schwefel weggebrannt ist, und das Eisenoxyd in Salzsäure auflöst, wobei das Gold mit einem Antheil Kieselerde zurückbleibt; es wird gewaschen, mit Borax gemischt, geschmolzen, das Metall abgeschieden und zuletzt gewogen.

Um aus solchem Golde, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, ein völlig reines Gold zu erhalten, löst man das Gold in Königswasser auf, und schlägt die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, und schmilzt ihn darauf mit Salpeter und Borax zu einem Klumpen zusammen.

Die Farbe und die äußeren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es muß daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fuß langen Drathe ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $\frac{1}{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $\frac{1}{16}$ vom Volumen des Draths ausmacht. Reamur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog dieses zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einen Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von $\frac{1}{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $\frac{1}{4}$ verlängert wurde. Das Vergrößerungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier ein 12 Millionentheil eines Zolls aus. Mit diesem äussersten Grade von Dehnbarkeit, verbindet das Gold viele Cohäsionskraft, und nach von Sickingens Versuchen trug ein 2 Fuß langer Golddrath, von einem Durchmesser von $\frac{3}{10}$ Linien, beinahe 16½ Pfund, ehe er zerriß. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und fordert ungefähr + 705 Thermometergrade, um in Fluß zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder gelb wird. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Fluß gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdünstet es, und wenn man

eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Läßt man eine größere Masse Gold sich langsam abkühlen, so schießt das zuerst erstarrte in kurzen 4 seitigen Pyramiden an. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewandt werden können. Das spezifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzung mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat erwähnt, daß Gold durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd verbrannt werde, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt würde; dieses ist jedoch größtentheils bloß ein optischer Betrug, welcher daraus entstanden ist, daß das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarbig aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, daß man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Es ist jedoch nicht ganz unglaublich, daß das Gold eine

purpurfarbige Oxydationsstufe haben kann, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bisher kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn man salzsaures Goldoxydul in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergießt, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches dieses Oxydul ist. Dieses wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt. Es besteht aus 96,13 Theilen Gold und 3,87 Theilen Sauerstoff, und ist also, nach dem Queckſilberoxydul, die Salzbase, welche den geringsten Sauerstoffgehalt hat.

b) Das Oxyd kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, neutrales salzsaures Goldoxyd in Wasser aufzulösen, kaustische Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuß zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in der Flüssigkeit zurück. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Salzsäure eine gelbe Farbe erhält, wonach die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den größten Theil des Letzteren unaufgelöst zurückläßt. Wenn man sich einer verdünnten Säure bedient, so erhält man ein helles, röthlichgelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man salzsaures Goldoxyd mit einem Alkali nieder-

schlagen, so muß man weniger, als die Säure sättigt, hinzusetzen. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man einige Zeit für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, aber woraus das salzsaure Salz mit kochendheißem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkele, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muß. Das Hydrat des Goldoxyds muß ohne Beihülfe äußerer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei + 100° getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Salzsäure auflöslich, im letzteren läßt es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmählig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlicht oder nur in gewöhnlichem Tageslicht stehen läßt. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läßt metallisches Gold zurück. Die chemische Natur des Goldoxyds ist lange dunkel geblieben, bis sie neulich durch eine sehr interessante Arbeit von J. Pelletier (dem Jüngeren) ausgemittelt wurde.

Er hat gezeigt, daß das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und daß die Salzsäure die einzige Säure ist, womit es verbunden werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt der Verbindung einer Base mit einer Säure ähnlich zu seyn, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren von diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu ei-

genen, beinahe farbenlosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, außer der Salzsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, daß die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschuß von Alkali einer Auflösung von salzsaurem Goldoxyd zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern daß die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Salzsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste, und eine farbenlose Verbindung gab, die während der Abdampfung eine Quantität Goldoxyd absetzte, die von Salzsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich salzsaures Goldoxyd bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, daß, wenn eine Auflösung von salzsaurem Kali oder Natron mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und ein Gemenge von salzsaurem Alkali, salzsaurem Goldoxyd und goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so daß sie farbenlos wird, und wenn man Salzsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersezzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryt übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure, goldsaure Baryterde ist, und die farbenlose Flüssigkeit enthält mit salzsaurem Baryt zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch bis jetzt wenig mehr, als daß sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist goldsaures Ammoniak, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, aurum fulminans,

bekannt. Man erhält es, wenn salzsaures Goldoxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es aufs Filtrum, und wäscht es mit siedendheißem Wasser so lange aus, bis das Durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung vom Hydrat des Goldoxyds mit Ammoniak und einer Quantität Salzsäure; und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl gemischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, flüssige Salzsäure und Stickstoffgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselerde zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detonniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali gemengten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und verpufft nach dem Trocknen mit der größten Leichtigkeit, mit einem äußerst starken Knall und einer schwachen Flamme. Es verpufft sowohl, wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, als durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon groß ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefäße erhitzt, daß dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall ab; dieses geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in großer Menge gemischt und darauf erhitzt wird. Bei der Bereitung dieses Knallgoldes muß man sehr vorsichtig seyn, und man muß nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser geschieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt. Wenn man es in verschlos-

senen Gefäßen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Produkten, die aus Wasser und Stickstoffgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr den dreißigsten Theil des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, daß das Knallgold eine größere Quantität Ammoniak erhalten sollte, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist; aber es ist zu vermuthen, daß Scheele sich der zuerst angeführten Art von Knallgold bediente. Proust fand, daß 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, daß das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, daß sich das Ammoniak und das Goldoxyd einander gerade zersetzen; und wenn es zugleich so viel Wasser enthält, daß der Sauerstoff desselben dem des Goldoxyds gleich ist, so enthält es $74\frac{1}{2}$ pC. Gold. Und es ist auch wahrscheinlich, daß die darin gefundene Salzsäure, welche bei der Zersetzung des Knallgoldes mit einem Hammerschlage den Geruch von oxydirter Salzsäure verbreitet, gänzlich von einer unvollständigen Aussüßung herrührt. Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt werden, wenn man es mit verdünnter Salzsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Queckfilber hineinlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer großen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, daß sie dieses Alkali allen Säuren entreißt. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen, die davon eine rubinrothe Farbe annehmen. Hierzu bedient man sich besonders einer Verbindung von Zinn-

oxyd mit Gold in einem noch unbestimmten Verhältniß, die Goldpurpur, purpura mineralis oder purpura Cassii genannt wird. Man erhält diese Verbindung am schönsten auf folgende Weise: Man löst Gold in einer Mischung von Salmiak und Salpetersäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und löst das Salz wieder in Wasser auf. Man nimmt dann eine Auflösung von reinem Malacca-Zinn, die aus 4 Theilen Scheidewasser und 1 Theil Salzsäure, welche mit halb so viel Alkohol verdünnt worden ist, gemacht wird; man legt nur wenig Zinn auf einmal in die saure Flüssigkeit, und diese wird während der Auflösung so kalt als möglich gehalten. Nachdem das Zinn aufgelöst ist, wird die Auflösung mit 80mal so viel Wasser verdünnt; und da die Farbe des Niederschlags eigentlich von der Verdünnung abhängt, so muß man diese mit Sorgfalt zu bestimmen suchen. Man gießt dagegen ein wenig von der Zinnauflösung in 4 Gläser, und verdünnt sie in diesen mit mehr Wasser in einem gewissen Verhältniß; dann taucht man eine gläserne Röhre in die Goldauflösung, und versucht hierauf, welches Glas die schönste Farbe giebt, wenn die Röhre hineingesenkt wird. Man verdünnt alsdann die ganze Auflösung nach dem Verhältniß, wie sie in diesem Glase sich findet, und tröpfelt darauf die Goldauflösung hinein. Es bildet sich dabei eine schöne purpurrothe, anfangs durchsichtige Flüssigkeit, woraus der Purpur nachher allmählig gefällt wird und die Flüssigkeit farbenlos zurückläßt. Sie wird filtrirt und gewaschen. Wenn man, statt diese Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, die beiden Auflösungen in concentrirtem Zustande mischt, so erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, der eine metallische Legirung von Gold und Zinn ist, welche mit dem Polierstahl einen gelben Metallstrich giebt, und die in einem Tiegel zum schwachgelblichen Regulus schmilzt. Durch Auflösungen, die mit Wasser weniger verdünnt sind, erhält man zwar eine Art von Purpur, aber seine Farbe ist sehr dunkel und wird schwarz, nachdem die Masse getrocknet worden ist.

Der Goldpurpur wird vorzüglich zur Emaillfarbe und zum Rubinfluß angewandt; diese bestehen aus Goldpurpur, den man mit Krystallglas zusammengeschmolzen hat. Es geschieht bisweilen, daß die Farbe im Schmelzen verschwindet, aber sie kommt wieder, wenn das Glasstück in der rauchigen Flamme eines vegetabilischen Stoffes gehalten wird. Die Anwesenheit des Zinnoxyds trägt hier eigentlich nicht zur Farbe des Flusses bei, denn sie wird auch erhalten, wenn salzsaures Goldoxyd mit salpetersaurem Queckſilberoxyd gefällt wird, und man bedient sich auf gleiche Weise dieses Niederschlages. Man kann den Purpur sogar von gepulvertem Blattgolde erhalten. Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande sich das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker sehen es als metallisch, nur mit dem Zinnoxyd gemengt, an; wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemischtes Goldsalz reducirt wird, so giebt das Gemenge zwar ein ziegelrothes Pulver, welches kein metallisches Ansehen, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer kleinen Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrothe Farbe an, zum Beweis, daß das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat. Er giebt außerdem $7\frac{1}{2}$ pC. Wasser ab, ohne eine Spur von Sauerstoffgas. Der Goldpurpur muß also eine Zusammensetzung von Zinnoxydul und Gold in einer eigenen Oxydationsstufe seyn, die niedriger als das Oxyd, aber höher als das Oxydul ist, welches letztere eine grüne Farbe hat; und sie müssen in dem Verhältniß verbunden seyn; daß das Zinnoxyd beim Glühen die ganze Quantität Sauerstoff, welche das Goldoxyd abgiebt, aufnehmen kann. Der Goldpurpur ist zugleich ein Hydrat, denn er behält bei + 100°, und einige Grade darüber, sein Wasser unverändert. Er behält außerdem eine Quantität mechanisch eingemischtes Zinnoxyd, welches auf Kosten der, im Verdünnungswasser befindlichen atmosphärischen Luft gebildet, und vom Wasser aus der Auflösung gefällt worden ist. Daß der Gold-

purpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, daß er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unaufgelöst lassen, oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt. Das Gold wird vom Königswasser aus dem Goldpurpur ausgezogen, und das Zinnoxyd bleibt unaufgelöst zurück. Der feuchte Goldpurpur wird im Kochen mit Salzsäure zersetzt, die Zinnoxyd auflöst und Gold zurückläßt. Der geglühte Purpur wird nicht davon angegriffen, weil das Zinnoxyd nach dem Glühen in Säuren unauflöslich ist. Ich habe den Goldpurpur aus 64 Th. Zinnoxyd, 28,35 Th. Gold und 7,65 Th. Wasser zusammengesetzt gefunden. Wäre das Gold darin zum Oxyd oxydirt gewesen, so hätte das Zinnoxyd gerade die ganze Menge des im Goldoxyd enthaltenen Sauerstoffs nöthig gehabt, um in Maximum oxydirt zu werden. Jedoch scheint die Bereitungsart des Goldpurpurs zu erkennen zu geben, daß das Gold darin weniger oxydirt, als im Oxyd seyn muß. Andere haben seine Zusammensetzung anders gefunden; Proust giebt 76 Th. Zinnoxyd und 24 Th. metallisches Gold als darin enthalten an, und Oberkampf fand im dunkleren Goldpurpur 60,18 Th. Zinnoxyd und 39,82 Th. Gold, und in dem helleren 20,58 Th. Zinnoxyd auf 79,42 Th. Gold, welche Verschiedenheiten sichtbarlich davon herrühren, daß die chemische Verbindung, die den Goldpurpur ausmacht, mit Zinnoxyd gemengt ist.

Die Schwierigkeit, das Goldoxyd im isolirten Zustande zu erhalten, ohne daß zugleich ein Theil davon reducirt wird, war die Ursache, daß die Chemiker die Zusammensetzung desselben verschieden angegeben haben. Ich habe gefunden, daß es 10,77 pC. Sauerstoff enthält, und daß das Gold darin 3 mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul aufnimmt. Die genaue Analyse des Goldoxyds ist sonst eine sehr schwere Aufgabe.

Der Sauerstoffgehalt ist durch die Quantität Queckſilber und Phosphor, die zur Reduction einer gewiſſen Menge Gold nöthig ſind, beſtimmt worden.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlaſſe, werde ich noch einige Worte von der Wahrſcheinlichkeit eines purpurfarbigen Goldoxyds zwiſchen dem Oxyd und dem Oxydul anführen, welches letztere ſowohl im Goldpurpur gebildet wird, als auch wenn Goldſalze mit animaliſchen oder vegetabiliſchen Stoffen behandelt werden. Wenn eine Goldauflöſung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, ſo werden dieſe mit einer intenſiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metalliſches Gold iſt, denn ſie iſt auf dem durchſichtigen Häutchen durchſichtig; daſſelbe geſchieht, wenn eine Goldauflöſung durch Papier geſeihet wird. Dieſes wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwaſſerſtoffgas ausgeſetzt wird, ſo reducirt ſich das Gold und wird metalliſch. Wenn man eine Goldauflöſung mit verſchiedenen Pflanzenfarben miſcht, ſo werden ſie davon niedergeſchlagen; der Niederſchlag enthält das purpurfarbige Oxyd, und kann von Salzſäure nicht zerſetzt werden. Da der Niederſchlag des Goldpurpurs ausdrücklich zeigt, daß das Gold ſich nicht als Oxyd darin befinden kann, ſo muß es bis zu einem gewiſſen Grade reducirt ſeyn; und da es weder darin, noch in anderen purpurfarbigen Niederſchlägen von Säuren angegriffen wird, ſo ſcheint es wahrſcheinlich zu ſeyn, daß dieſes purpurfarbige Oxyd keine Salzbaſe iſt. Kann es nicht eine niedrigere Oxydationsſtufe als das Oxyd ſeyn, und würde es nicht möglich ſeyn, daß dieſer Purpur eine Oxydationsſtufe zwiſchen dem Oxydul und dem Oxyd ſey, da das Gold den ganz ungewöhnlichen Sprung bis zur dreifachen Quantität Sauerſtoff im Oxyd gegen die ſich im Oxydul befindliche macht? — Wir werden weiterhin ähnliche intermediäre Oxyde bei Rhodium und Iridium kennen lernen.

Gold kann mit Schwefel nicht direkt verbunden werden,

aber leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch neutrales salzsaures Goldoxyd, so wird Schwefelgold mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die Fällung muß in der Kälte geschehen. Schlägt man eine kochendheiße Auflösung von Gold mit Schwefelwasserstoffgas nieder, so oxydirt sich ein großer Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, und man erhält geschwefeltes Gold in Minimum, von einer dem Oxydul proportionalen Zusammensetzung. Es ist schwarz oder dunkelbraun von Farbe und giebt einen dunkelgelben Strich, wenn es gerieben wird. Schwefelgold, besonders das in der Kälte niedergeschlagene, wird, wenn man es mit Hydrothionalkali übergießt, aufgelöst. Die Auflösung ist rothgelb. Uebergießt man es mit kaustischem Kali, so wird es bloß zum Theil aufgelöst; ein anderer Theil giebt seinen Schwefel dem Kali ab, welches dadurch die Eigenschaft erhält, den unzersetzten Theil aufzulösen. Da die Auflösung anderer Schwefelmetalle in Alkali davon abhängt, daß das Metall oxydirt und mit einem Theil des Kali's sich verbindet, während daß ein anderer Theil des Kali's zu Kalium reducirt wird und sich mit dem Schwefel verbindet, so oxydirt sich hier ein Theil des Schwefels im Schwefelgolde zu unterschweflichter Säure, indem ein anderer Theil des Schwefels sich mit dem Kalium zu Schwefelkalium verbindet und unzersetztes Schwefelgold auflöst. Mischt man Gold in feinem Pulver mit Hydrothionalkali, so wird es nicht aufgelöst; aber setzt man Schwefel zu, so löst sich das Gold und der Schwefel unter fortgesetzter Digestion langsam auf. Im Schmelzen wird Gold von Schwefelalkalien aufgelöst. Das Schwefelgold wird durch Destillation leicht zersetzt, und der Schwefel verfliegt, ohne daß man nöthig hat, ihn zu oxydiren. Es bestehet, nach Oberkampfs Analyse, aus 80,39 Th. Gold und 19,61 Th. Schwefel, oder 100 Th. Gold nehmen 24,39 Th. Schwefel auf, welche Zusammensetzung mit einer geringen Abweichung dem Oxyd proportional ist. Das in Minimum geschwefelte Gold enthält 8 Th. Schwefel auf 100 Th. Gold.

Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weiße Farbe. Es wird durch Glühen in offenen Gefäßen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine neutrale Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, homogenen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt und metallisches Gold zurückläßt. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während daß der Phosphor zur Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem Kohlenstoff verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, daß Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhält, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von dessen Bereitung man dort ein Geheimniß macht. Diese gelbe Farbe ging jedoch nicht weiter als zur Oberfläche. Mit Wasserstoff verbindet sich das Gold nicht, und Wasserstoff wirkt nicht auf Goldsalzauflösungen. Ritter behauptet jedoch, daß in der galvanischen Säule, wo Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der positiven Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

Das Gold kann mit dem Cyan (Stickstoffkohlenstoff) zu einer in Wasser auflöslichen, hellgelben Masse, die nicht von Säuren aufgelöst wird, verbunden werden. Man erhält sie, wenn salzsaures Goldoxyd mit eisenfreiem, blausaurem Kali (Cyan-Kalium) niedergeschlagen wird; das gewöhnliche, eisen-

haltige Blutlaugensalz dagegen giebt mit Goldauflösung keinen Niederschlag. Wird der gelbe Niederschlag, das Goldcyan, mit einer Auflösung von eisenfreiem, blausaurem Kali gemischt, so wird er, nach von Ittners Versuchen, davon aufgelöst, und man erhält eine feuerrothe Flüssigkeit von einem herben, metallischen Geschmack. Einer langsamen Abdampfung überlassen, wird sie nicht von der Kohlensäure zerstört, wie die Kaliumverbindung, sondern sie schießt in kleinen klaren, gelben Krystallen an, die dreiseitige Pyramiden zu seyn scheinen. Die Alkalien äußern keine Wirkung auf diese Verbindung, auch nicht Schwefelwasserstoffgas; aber sie wird von den Säuren zersetzt, indem diese sich mit dem Kali verbinden, Blausäure entwickeln und das Goldcyan niederschlagen. Diese Verbindung ist zu betrachten als ein Doppelcyan von Gold und Kalium. Sie giebt mit den Salzen anderer Basen Verbindungen, worin Kalium gegen das andere Metall, oder wenn man die Verbindung als ein blausaures Salz betrachtet, das Kali gegen die andere Base vertauscht wird. Silbersalze werden mit weisser Farbe, Kupfersalze mit gelbgrüner, Zinnsalze, sowohl vom Oxyd als vom Oxydul, eben so wie die Salze von Blei, Wismuth und Zink, mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Eisenoxydulsalze geben einen grünen, und die Oxydsalze einen rothen oder rothgelben Niederschlag.

Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden, sind noch nicht untersucht. Mit Arsenik verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und fließen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $\frac{1}{241}$ Th. Arsenik enthält. $\frac{1}{900}$ Th. Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert *).

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe

Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blaß gelbgrauen spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefäßen, als durch Coupellirung zersetzt wird. Mit Tellur verbunden kommt das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen vor. Mit Antimon schmilzt es leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurückläßt. Gold mit $\frac{1}{12}$ Wismuth giebt eine spröde, blaßgelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als $\frac{1}{1920}$ Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe an einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon. 2 Th. Messing zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold. Zinn hat eine überaus große Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, daß beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldoxyd und Zinnoxydul zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weiße, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weißen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit $\frac{1}{12}$ Zinn. Gold verbindet sich mit Eisen zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weiße Farbe und läßt sich härten, so daß sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann. Gold mit $\frac{1}{14}$ Kobalt giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $\frac{1}{65}$ noch ungeschmeidig, aber das Gold läßt sich mit $\frac{1}{130}$ Kobalt schmie-

---

geglaubt, daß ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewandt werden, von dieser Ordnung abweichen müßte, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewandten am liebsten aufsucht.

schmieden. Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $\frac{1}{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $\frac{1}{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde. Nickel und Gold geben eine spröde, blaßgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem Nickel gemacht ist. Gold verbindet sich mit reinem Kupfer zu einer geschmeidigen Legirung; mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde. Queckſilber verbindet sich leicht mit Gold zum weißen Amalgama, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dendritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschießt. Das gesättigte Amalgama ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt, und läßt das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgama's bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Dieses geschieht auf die Art, daß man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Queckſilber überzieht; auf die Weise nämlich, daß man es mit Salpetersäure und ein wenig Queckſilber bestreicht, so daß das Metall überall gleich damit überzogen ist, und das Goldamalgama darauf legt, und das Queckſilber dann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt dann als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und spanischem Grün, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet (diese Mischung wird Glühwachs genannt). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, wel-

ches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 2 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polierstahl oder Blutstein poliert, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solcher Sachen, die nicht oft gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt Lappen von Leinewand in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man poliert sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinewand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur. Silber und Gold geben eine mit dem Golde gleich geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe als das Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das Electrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, daß sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sey. Eine ähnliche Verbindung kommt als Fossil unter diesem Namen vor. Das Gold läßt sich mit Palladium, Iridium, Rhodium und Osmium zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält. Gold mit $\frac{1}{14}$ Platina hat eine blaßgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer größeren Menge Platina verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird sehr strengflüssig.

Die Weichheit des Goldes macht, daß es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewandt werden kann, sondern man versetzt es, um demselben eine größere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder

mit einer Mischung von beiden. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn gearbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, daß es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72\frac{56}{121}$ Aß, oder etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält $70\frac{764}{1089}$ Aß Gold. In Schweden darf das Gold nicht von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän: beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen anderen Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controllwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wovon ich beim Silber ausführlich sprechen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probieren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probierstein mittelst sogenannter Probiernadeln geprüft. Der Probierstein ist eine schwarze, geschliffene Trappart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{3}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probierstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probiernadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann

die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$ mal so viel reinem Silber als das reine Gold ausmacht, und mit 3- bis 4 mal so viel Blei als die Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere wird hernach auf einer Kapelle in einem Probierofen abgetrieben *). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück, und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei, und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts der Mischung ausmachen muß, wenn sie recht gelingen soll. Das Goldgemenge wird in dünnen Blechen ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetrichter Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch salzsäurefreie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgepaßt, daß das Gold die Form der Rollen behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müßte, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft erhält, von einem salzsauren Salze getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Coupellirung aus dem erlittenen Verlust der

*) Von dieser Operation werde ich beim Silber ausführlicher sprechen.

Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muß man berücksichtigen, daß Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Salzsäure oder salpetrichte Säure enthält; im letzteren Fall wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Großen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht ersetzt, wenn der Goldgehalt so geringe ist, daß er nicht mehr als höchstens ein Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Großen zu reinigen.

a) Cementirung. Dieses geschieht auf die Art, daß ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Thn. Ziegelmehl, 1 Th. stark gebrannten Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Salzsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde gemengten Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird dann nachher poliert. Diese Cementirung thut in diesem Fall denselben Dienst, als das Weißsieden des Silbers. Man kann dieses bei der Probe leicht daraus erkennen, daß der Strich auf dem Probierstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schnei-

det man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblößte Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man muß also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probierstein streichen *).

b) Schmelzung mit Schwefelantimon. Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tiegel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf die naßgemachte innere Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt darin 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig seyn darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke muß nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man gießt daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Th. Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon, werden noch einmal mit 2 Theilen Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefäßen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalge unterstützt, bis daß das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3mal so viel Salpeter geschmol-

*) Ein gleiches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel auf der Münze in Paris vor. Man fand einige in Handel gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, daß sie mit Platina verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anders als Gold sehen; aber als sie abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, daß sie aus Platina gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

zen, welches das Antimon oxydirt, und das Gold metallisch hinterläßt. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16karatig, so muß man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel, wonach man Kohlenpulver zusetzt, wobei man bleihaltiges Gold erhält, welches coupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Manganʃuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, wornach die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Goldsalze.

Pelletier hat gezeigt, daß eine solche Klasse von Verbindungen nicht existirt, und daß keine einzige Säure, außer der Salzsäure und der Jodsäure, mit dem Goldoxyd zu salzartigen Körpern verbunden werden kann. Da Pelletier, in Uebereinstimmung mit der neuen Theorie von der Natur der Salzsäure, diese Salze als in Wasser auflösliche Verbindungen von Gold mit Chlorine und Jodine ansieht, sind sie also nach dieser Theorie auch keine Salze, und die ganze Klasse verschwindet. Ich werde jedoch in dem Sinne der älteren Theorie, der ich überall in dieser Arbeit gefolgt bin, sie hier als Salze erwähnen.

Pelletier fand, daß wenn man Goldoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit starker Salpetersäure digerirt, eine im Verhältniß der Quantität der Säure sehr unbedeutende Menge Goldoxyd aufgenommen wird, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe giebt, aber die, als die Flüssigkeit mit Wasser wiederum verdünnt wurde, vollkommen niederfiel. Die Anwesenheit von Zinkoxyd, Manganoxydul und einigen anderen Metalloxyden, macht zwar, daß die Salpetersäure etwas mehr davon aufzunehmen scheint, aber auch dieses ist unbedeu-

tend, und wird immer von Wasser abgeschieden. Phosphorsäure und Boraxsäure haben auf das Gold keine Wirkung.

Salzsaures Goldoxydul. Man erhält dieses, wenn das salzsaure Oxydsalz, in einer Theetasse von Porzellan, zu trocknem Pulver abgedampft und, auf einer Sandkapelle, bei der Hitze des schmelzenden Zinns, unter oft wiederholtem Umrühren, erhalten wird, bis sich kein Salzsäure-Superoxydul mehr entwickelt. Es ist eine weiße, etwas gelbliche Salzmasse, die sich nicht in Wasser auflöst, und welches nur dann davon eine gelbe Farbe erhält, wenn es noch unzersetztes Oxydsalz enthält. Bei dieser Gelegenheit zerfällt die Masse in kleine, glänzende, strohgelbe Krystalle. Das Salz erhält sich in trokkener Form unverändert, aber mit Wasser übergossen, wird es in salzsaures Goldoxyd und in metallisches Gold allmählig zersetzt. Diese Zersetzung geschieht beinahe in einem Augenblick, wenn das Salz mit kochendem Wasser übergossen oder damit digerirt wird. Man erhält 2 Th. metallisches Gold gegen 1 Th. Gold, welcher aufgelöst wird.

Wenn das neutrale salzsaure Goldoxyd nicht bis zum völligen Erstarren abgedampft und mit Wasser gemengt wird, so schlägt sich aus der flüssigen Masse salzsaures Goldoxydul nieder, und es scheint hieraus zu folgen, als gäbe es ein Salz zwischen dem des Oxyduls und des Oxyds, das aber vom Wasser zersetzt wird, und die Salze der beiden letztgenannten Oxyde giebt.

Die Jodsäure verbindet sich mit dem Goldoxydul, aber nicht mit dem Oxyd. Man erhält die Verbindung, wenn die Jodsäure mit dem Oxyd digerirt wird, wobei jodsaures Goldoxydul und Jodsuperoxyd gebildet werden. Man erhält sie ebenfalls, wenn fein vertheiltes Gold mit Jodsäure behandelt wird, wozu man Salpetersäure in kleinen Portionen zusetzt, welches man so oft erneuert, als aufs Gold eine Einwirkung statt findet. Man muß einen Ueberschuß von Jodsäure anwenden, weil sich sonst die neutrale Verbindung niederschlagen, und

sich mit dem Golde mengen würde. Die Flüssigkeit wird kochend heiß filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich ein citronengelbes, krystallinisches Pulver nieder. Der größte Theil der Verbindung bleibt jedoch in der Auflösung zurück, und man erhält ihn, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und die Masse erhitzt, bis die ganze Quantität des von der Salpetersäure niedergeschlagenen Jodsuperoxyds verjagt ist; das Oxydulsalz wird alsdann als ein grüngelbes Pulver zugleich niedergeschlagen. — Mischt man salzsaures Goldoxyd mit jodsaurem Kali, so schlägt sich ein Gemenge von Jodsuperoxyd und jodsaurem Goldoxydul nieder, welches man rein erhält, wenn das Superoxydul durch Kochen verflüchtigt wird. Jodsaures Goldoxydul ist in kaltem Wasser unauflöslich, und löst sich in kochendem Wasser nur sehr schwer auf. Die Säuren zersetzen es nicht, wenn sie nicht concentrirt sind und damit gekocht werden, da das Gold alsdann reducirt und Jodsuperoxyd entwickelt wird; es wirkt also dabei nur die höhere Temperatur. Einer Temperatur von + 150° ausgesetzt, wird es zerlegt, es bleibt Gold zurück, und das Jodsuperoxyd entweicht als Gas. Es wird von den Alkalien augenblicklich zersetzt, die das Gold reduciren und Jodsäure und oxydirte Jodsäure aufnehmen, weil, durch das Alkali, die Jodsäure zum Sauerstoff größere Verwandtschaft hat, als das Gold.

Salzsaures Goldoxyd erhält man, wenn Gold in Königswasser aufgelöst, und die überflüssige Säure abgedampft wird. Es wird in Wasser mit gelber Farbe aufgelöst, die von einem Ueberschuß an Säure blässer wird, und welche in dem völlig neutralen dunkelroth ist. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es an der Oberfläche und an der dem Tage zugewandten Seite der Gefäße, worin es aufbewahrt wird, metallisches Gold absetzt. Das Gold wird daraus von Phosphor und von den meisten Metallen, auch von Eisenoxydulsalzen, metallisch niedergeschlagen. Zinnoxydulsalze schlagen einen mehr oder weniger dunkelen Goldpurpur nieder; in der Glühhitze wird

er zersetzt und hinterläßt metallisches Gold. Salzsaures Goldoxyd wird in zwei verschiedenen Neutralitätsverhältnissen erhalten. Saures salzsaures Goldoxyd krystallisirt sehr leicht aus einer sauren Auflösung in langen hellgelben Nadeln, die sich in trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter aber zu einer gelben Flüssigkeit zerfließen. Neutrales salzsaures Goldoxyd wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz abdampfen läßt, bis daß die Masse eine dunkele rubinrothe Farbe erhält, und Salzsäure-Superoxydul sich zu entwickeln anfängt. Es gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen, krystallinischen Salzmasse, die in der Luft sehr schnell zur röthbraunen Auflösung zerfließt. Völlig neutral und von der Einmischung des sauren Salzes frei, erhält man es nur, wenn man das Oxydulsalz mit Wasser zersetzt, weil das neutrale Salz beinahe eben so leicht zersetzt wird, als es den Ueberschuß von Säure entläßt. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd gemischt wird, so schlägt sich salzsaures Silber nieder, und das Goldoxyd, welches sich nicht mit der anderen Säure verbinden kann, wird zugleich gefällt. Es kann mit Salzsäure aus dem Niederschlage wieder ausgezogen werden. Wird neutrales salzsaures Goldoxyd mit kaustischem Kali so niedergeschlagen, daß die Auflösung nicht alkalisch wird, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, den man bald als Goldoxyd, bald als basisches salzsaures Goldoxyd angesehen hat; aber von welchem Pelletier zu zeigen suchte, daß es Goldoxydhydrat sey, so wie ich es im Vorhergehenden angeführt habe. Es hält jedoch die Salzsäure sehr hartnäckig zurück, und sie kann wohl nicht durch Waschen gänzlich davon befreit werden. Es wird in geringer Quantität in Wasser aufgelöst, welches davon eine gelbliche Farbe annimmt, und worin man durch Eisenoxydulsalz eine kleine Menge Gold entdeckt. — Wird dieses Hydrat mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Alkohol digerirt, so wird der Niederschlag nach einiger Zeit zu metallischem Golde re-

ducirt, welches in der Flüssigkeit als unendlich dünne, völlig metallischglänzende Schuppen schwimmt. Diese enthalten das Gold in seiner feinsten mechanischen Vertheilung, und können als Miniaturfarbe angewandt werden, wo man eine Belegung von Gold nöthig hat. Salzsaures Goldoxyd ist, mit gelber Farbe, in Aether auflöslich, und der Aether zieht einen Theil dieses Salzes aus einer Auflösung desselben in Wasser aus. Es wird auch von einigen flüchtigen Oelen aufgelöst. Mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Aether vergoldet man polierte Stahlarbeiten, die darein getaucht oder damit bestrichen werden, man taucht sie darauf sogleich in Wasser, poliert sie, und fährt darüber mit einem feinen leinenen Lappen hin und her; aber diese Vergoldung ist bald abgenutzt. Sonst pflegt man auf eine mehr dauerhafte Art Eisen so zu vergolden, daß man auf dasselbe ein Häutchen von Kupfer oder Silber aus der neutralen Verbindung dieser Metalle mit Schwefelsäure niederschlägt; man reinigt dieses Häutchen in Wasser, und vergoldet es mit Goldamalgama. — Pelletier hat gezeigt, daß, wenn man eine neutrale Auflösung von salzsaurem Goldoxyd mit einer Pflanzensäure mischt, sich das Gold nach kurzer Zeit reducirt und metallisch niederschlägt. Diese Veränderung geschieht noch schneller, wenn die Säure mit Alkali gesättigt war. Kleesaures Kali zersetzt die Auflösung mit Aufbrausen und Entwickelung von kohlensaurem Gas, aber dieses trifft nicht mit den anderen Säuren ein. Man hat jedoch die Veränderung, welche diese Säuren dabei leiden, nicht untersucht. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man die Säuren mit Goldoxyd digerirt. Concentrirte Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme, weil sie eine kleine Portion Gold auflöst, welches sich jedoch bald metallisch niederschlägt. Verdünnte Essigsäure und essigsaures Kali, werden langsamer als Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zersetzt. Die Galläpfelinfusion schlägt das Gold metallisch nieder.

Salzsaures Goldoxyd hat eine große Neigung, Doppelsalze

zu bilden. Nach Javal's Versuchen bildet es mit salzsaurem Kali ein Doppelsalz, welches in langen 4seitigen Prismen krystallisirt, eine schöne gelbe Farbe hat, in der Luft gelinde fatescirt, und wenn es erhitzt wird, Wasser giebt, wobei es zur rothbraunen Masse schmilzt, die bei der Hitze, bei der Glas schmilzt, sich zum Theil unzersetzt erhält. — In diesem Salze enthält das Goldoxyd 2mal so viel Sauerstoff als das Kali, dessen Sauerstoff außerdem demjenigen des Krystallwassers gleich ist. Es besteht, nach Javal, aus salzsaurem Kali 25,21, salzsaurem Goldoxyd 68,71, und Wasser 6,08. — Auch mit salzsaurem Natron giebt das salzsaure Goldoxyd nach Figuier ein Doppelsalz, welches in langen vierseitigen Prismen von einer orangengelben Farbe anschießt, nicht in der Luft verändert wird, erhitzt schmilzt und Krystallwasser verliert. Bei der Rothglühhitze fängt es an sich zu zersetzen, fordert aber zur gänzlichen Reduction des Goldes eine strenge Hitze. Es besteht, nach Figuier, aus 70,2 Th. salzsaurem Goldoxyd, 13,47 Th. salzsaurem Natron und 16,51 Th. Wasser. Das Goldoxyd enthält 2 und das Wasser 16 mal so viel Sauerstoff als das Natron.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird außerdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewandt. Man hat in den späteren Zeiten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen die venerischen Krankheiten statt des Queckſilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, daß der Gebrauch des Goldes dabei weniger kostbar, als derjenige des Queckſilbers ausfällt, welches von der kleinen Dose, die man vom ersteren giebt, herrührt.

B. Metalle, die vorzugsweise Salzbasen bilden.

1. Platina.

Dieses Metall wird als Sand im Pintofluß in Peru, im südlichen Amerika, gediegen angetroffen. Man findet es auch in den Bergwerken von Santa Fé bei Carthagena. Man hat es nachdem in den Goldgruben Brasiliens und auf San Domingo gefunden. In Europa hat man es in sehr geringer Menge in den Silbergruben in Guadalkanal in Spanien angetroffen *). Man findet das Platina beinahe nur in platten Körnern, von welchen die größeren nur ein Paar Gran wiegen; jedoch hat von Humboldt aus dem südlichen Amerika ein Platinastück mitgebracht, das etwas größer als ein Taubenei ist und 1088,6 Gran wiegt.

Man erhält das Platina zugleich mit dem Goldsande, und man scheidet das Gold durch Amalgamirung mit Quecksilber davon aus. Man kannte es lange in Amerika, und versuchte es zur Metallarbeit anzuwenden, ehe es in Europa bekannt wurde. Man sahe es als eine Art von Silber an, und nannte es deswegen Platina, welches das Diminutiv von Plata, Silber, ist. Es wurde 1741 vom Engländer Wood nach Europa gebracht, und wurde nachdem von einem spanischen Mathematiker, Antonio de Ulloa, näher beschrieben. Es ward zuerst als ein eigenes Metall bestimmt von Scheffer, in den Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wis-

*) Abbé Hauy hat mir eine kleine Portion dieses vermeintlich platinahaltigen Erzes zur Untersuchung mitgetheilt, aber ich habe nicht die geringste Spur von Platina darin auffinden können; welches jedoch von der verschiedenen Vertheilung des Metalls darin herrühren kann. Ich muß jedoch anführen, daß es von derselben Mineralstufe war, die zu der Untersuchung selbst angewandt worden war, durch die man bis zu 10 1/2 pC. von Gewicht des Erzes Platina darin gefunden hatte.

senschaften fürs Jahr 1752, und ein Paar Jahre darauf vom Engländer Lewis in den Philosophical Transactions.

Der Platinasand ist ein mechanisches Gemenge von mehreren Stoffen; er enthält nämlich: a) die eigentlichen Platinakörner, deren spezifisches Gewicht bis 17,7 geht, und welche Platina, Iridium, Rhodium, Palladium und Osmium, nebst etwas Kupfer und Blei, enthalten; b) die noch schwerern Körner, die Iridium und Osmium enthalten, und deren ich beim Osmium erwähnt habe; c) Körner von gediegenem Golde; d) Eisenerz, theils Titaneisen und theils Chromeisen; und e) kleine Hyazinthen und andere eingemengte Steinkörner. Das Gold ist gewöhnlich durch einen Amalgamationsprozeß abgeschieden, ehe das Platina zu uns kommt; das Eisenerz, oder das Titaneisen, wird mit dem Magnet ausgezogen, und das rückständige metallische Pulver wird dann in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Man thut am besten, die eine der Säuren allein zuzugießen, z. B. erst die Salzsäure, und darauf die Salpetersäure in kleinen Portionen zuzusetzen, je nachdem sie zersetzt wird; denn das Erz wird nur langsam aufgelöst und hat Digestionswärme nöthig, wobei ein Theil des Salzsäure-Superoxyduls unnützerweise abdampft, wenn die ganze Menge beider Säuren auf einmal zugesetzt wird. Ich habe vorher angeführt, daß eine Portion Osmiumoxyd bei dieser Gelegenheit verloren geht, wenn man nicht die Auflösung in einer Retorte mit Vorlage macht. Man dampft alle überschüssige Säure ab, oder man sättigt sie mit kaustischem Natron, und setzt Cyan-Queckfilber (blausaures Queckfilber) hinzu. Die Auflösung wird entweder sogleich, oder erst nach einer Weile dadurch gefällt. Dieser Niederschlag enthält Palladium, wovon ich nachher mehr anführen werde. Er wird abfiltrirt und aufbewahrt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet man das Platina auf die Art ab, daß man ein wenig Salpetersäure zusetzt, bis sie einen gelinden Ueberschuß von Säure hat, man tröpfelt dann eine Auflösung von Sal-

miak hinein, so lange irgend ein Niederschlag geschieht. Dieser Niederschlag ist ein Doppelsalz von Platinaoxyd, Ammoniak und Salzsäure. Er wird mehreremal nach einander abgespühlt, bis das Spühlwasser eine reine gelbe Farbe erhält, wobei man eine kleine Portion Iridium auszieht, welche, des Ueberschusses von Säure ungeachtet, bisweilen mit dem Platina gefällt wird. Es ist in dieser Hinsicht das Beste, die Auflösung verdünnt zu haben. Sie hält zwar dann mehr Platina zurück, denn das gefällte Doppelsalz ist zum geringen Theil in Wasser auflöslich, aber man erhält jedoch die größte Masse des Platina's frei von Iridium. Das im Spühlwasser Aufgelöste ist jedoch nicht verloren, sondern es kann durch Abdampfung wieder erhalten werden. Die saure Flüssigkeit, woraus das dreifache Salz niedergeschlagen ist, enthält viel Platina, Rhodium und Iridium, nebst Eisen, Kupfer und Blei; und sie setzt beim Abdampfen glänzende, kleine Krystalle ab, deren Farbe vom Orangengelben zum Zinnoberrothen variirt, je nachdem sie mehr oder weniger Iridium enthalten. Man erhält daraus das Platina frei vom Iridium, wenn die Metalle mit Zink ausgefällt werden, und das Metall mit Salpetersäure zuerst von Blei und Kupfer gereinigt, und das Platina nachher in Königswasser aufgelöst wird, wobei ein Theil Iridium unaufgelöst zurückbleibt. Die rückständige Auflösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei sich das aufgelöste Iridium zu Boden setzt. Es wird darauf dreimal so viel an Gewicht, wie das aufgelöste Metall beträgt, Kochsalz zugesetzt, und die zur Trockne abgedampfte Masse wird mit Alkohol behandelt, welcher ein Doppelsalz von Platinaoxyd und Natron auflöst, und ein ähnliches Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Natron unaufgelöst zurückläßt, dessen Behandlung ich beim Rhodium anführen werde.

Das Doppelsalz von Salzsäure, Platinaoxyd und Ammoniak, ist in seinem reinen Zustande schön citronengelb, ohne im geringsten ins Ziegelfarbige zu spielen, welches die Anwesenheit

einer geringen Portion von Iridium oder Palladium anzeigt. Man erhält das Metall daraus durch Brennen in einer Retorte, wobei das Salz zerlegt wird, aber bei welcher Operation die Dämpfe des salzsauren Ammoniaks eine Portion Platinasalz mitführen, welches im Hals der Retorte und in der Vorlage gesammelt werden kann. Das Metall bleibt in der Retortkugel als eine schwammige, weiche, zusammenhängende, graue Masse zurück, die in der Berührung mit dem Glase ein silberglänzendes, ziemlich dickes Metallhäutchen bildet. Aus dem Doppelsalze mit Natron erhält man auch reducirtes Platina, aber es fordert einen weit heftigeren Feuersgrad, und bleibt großen Theils bei einer schwächeren Glühhitze unverändert.

Descotils hat eine andere Methode zum Ausziehen des Platina's aus dem Erze angegeben. Man setzt 1 Theil Platinasand zu 4 Theilen geschmolzenen Zink, wobei beide sich verbinden, während daß sich das Gemenge erhitzt. Die zusammengeschmolzene spröde Metallmasse wird zum feinen Pulver gerieben, wornach das Zink mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird. Es läßt dann das Platina in einem porösen Zustande zurück, wobei es vom Königswasser leicht angegriffen, und aus welchem es auf vorher angeführte Art niedergeschlagen wird. Der Zweck bei dieser Methode ist, die theuren Säuren, Salpetersäure und Salzsäure, zu ersparen, die sonst in so großer Menge gegen das Platinaerz angewandt werden müssen; aber man erreicht denselben Vortheil, ohne alle Umgänge, durch Beachten dessen, was ich vorher angeführt habe, und Descotils Operation hat außerdem das Unvortheilhafte, daß mehr Iridium in die Auflösung eingeht.

Das erhaltene Metall ist jedoch nicht in zusammenhängender Masse, und es ist noch nicht gelungen, es für sich anders zusammenzuschmelzen, als im Focus großer Brenngläser, wo es ziemlich leicht fließt, ohne jedoch, so wie Gold und Silber, abzudampfen, oder vor einem Strahl von Sauerstoffgas auf Kohle.

Man

Man hat mehrere Methoden, um die schwammige Metallmasse in ein zusammenhängendes, geschmeidiges Stück zu bringen; sie sind jedoch alle mit Schwierigkeiten verknüpft und fordern zu ihrem Gelingen sehr viel Geschicklichkeit in der Arbeit.

Die älteste und am meisten angewandte ist das Platina mit Arsenik zu schmelzen. Man mischt 3 Theile, am besten reines Platina, 6 Theile arsenichte Säure und 2 Theile Potasche zusammen, und legt ein wenig davon nach und nach in einen geräumigen Tiegel, den man bis zur völligen Weißglühhitze vorher erhitzt hat. Die Masse schmilzt mit Aufbrausen, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und die arsenichte Säure wird in Arsenikſäure umgeändert, die sich mit dem Kali verbindet, und in Metall, welches mit dem Platina eine Verbindung eingeht; durch diese Legirung wird das Metall schmelzbar. Man erhält einen gut geflossenen König, den man nachher in einem Tiegel mit flachem Boden umschmilzt, wobei man ihn mit einer neuen Mischung von arsenichter Säure und Kali bedeckt. Man hat dabei die Absicht, das Platina mit einer größeren Menge Arseniks zu versetzen, und ihm die Form eines Kuchens, der so dünn als möglich seyn muß, zu geben. Man hat gefunden, daß, je mehr Arsenik sich mit dem Platina verbindet, desto sicherer die Operation gelingt. Der erhaltene Kuchen wird jetzt in der Muffel eines Probierofens schräge eingesetzt, und so lange erhitzt, bis der Arsenik sich zu verflüchtigen anfängt; man behält nachher dieselbe Temperatur bei, mit der Vorsicht, daß der Kuchen nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wodurch die Operation verdorben werden würde. Man setzt die Röstung 6 Stunden lang fort, nimmt dann den Kuchen heraus und taucht ihn sogleich in Oel. Er saugt dann das Oel in die, vom weggebrannten Arsenik offen gelassenen Poren ein; man nimmt ihn wieder heraus und hält ihn 6 Stunden in einer Temperatur, wobei das Oel allmählig zersetzt wird, und wenn der Kuchen nicht mehr raucht,

wird er im stärksten Feuer, das man geben kann, erhitzt. Das Arsenik verflüchtigt sich dann als Metall. Man reinigt darauf das Platina mit etwas Königswasser, und die in den Poren eingezogene Säure wird mit destillirtem Wasser ausgekocht. Es wird darauf zur höchst möglichen Glühung gebracht und zusammengeschmiedet, wobei die Poren durch erneuerte Glühungen und oft wiederholtes Hämmern verschwinden. Hat man auf einmal mehrere Kuchen, so können sie bei dieser Gelegenheit zusammengeschweißt werden.

Jeanetty, ein Goldarbeiter in Paris, hat das Platina auf diese Art schmiedbar und zusammenhängend gemacht, jedoch mit dem Unterschied, daß er die fremden Metalle nicht entfernte, sondern rohes Platinaerz unmittelbar anwandte; es ist also einleuchtend, daß seine Platinageräthschaften kein reines Platina enthalten.

Eine andere Methode ist von Mussin-Puschkin vorgeschlagen. Man verbindet Platina mit Queckfilber, preßt das überflüssige Queckfilber aus und glüht das Amalgama in einer Art von Kohlentiegel, worauf man das rückständige Skelet zusammenpreßt, so wie das Queckfilber verfliegt.

Knight hat vorgeschlagen, in einem kegelförmigen Tiegel von feuerfestem Thon, gereinigtes Platina, so wie man es aus dem Doppelsalze mit Ammoniak erhält, der heftigsten Hitze, die man hervorzubringen vermag, auszusetzen und es darauf im Tiegel selbst mit einem kegelförmigen Pistill, der gerade im Inneren des Tiegels paßt, zusammenzuschmieden. Ich weiß nicht, ob dieser Vorschlag jemals im Großen ausgeführt worden ist. Ridolfi schmilzt den Platinasand mit der Hälfte seines Gewichts Blei zusammen, welches in Wasser gegossen, zum Pulver gerieben, mit gleichem Gewicht Schwefel gemischt und während 10 Minuten in einem bedeckten hessischen Tiegel in der Weißglühhitze geschmolzen wird. Man erhält dann unter einer schlackigen Decke eine spröde Metallmasse, die mit ein wenig Blei umgeschmolzen wird, wobei sich

Schlacke wieder absetzt und man eine Legirung von Blei und Platina erhält. Diese Legirung wird zum Weißglühen gebracht, und, während sie noch heiß ist, mit einem heißen Hammer auf einem heißen Amboß geschmiedet, wobei das Blei ausfließt und das hiedurch gereinigte Platina zusammengeschlagen wird. Diese Angabe bedürfte indeß doch einer Bestätigung.

Die zuverlässigste aller Methoden ist gewiß die von T. Cock angegebene: Nachdem man Platinasalmiak geglüht und das reducirte Metall erhalten hat, bringt man es in einer parallelepipedischen Form unter eine Münzpresse und giebt einen starken Schlag darauf, wornach man es wiederum glüht und die Zusammenpressung erneuert, bis das Metall hinlänglichen Zusammenhang erhalten hat; es wird zuletzt mit einem Hammer zusammengeschlagen. Bei allem diesen ist es doch nöthig, daß das Metall rein sey und nichts Fremdartiges in seinen Zwischenräumen enthalte, weil der geringste Rückstand im Metall, wenn es nach der Verarbeitung geglüht wird, eine Menge Blasen verursacht, die, wenn man es zu Tiegeln anwendet, diese gänzlich unbrauchbar machen. Wollaston in England war der Erste, der die Kunst erfand, das Platina ohne Arsenik schmiedbar zu machen; aber er hat die Art es zu bewerkstelligen nicht bekannt gemacht, sondern diese Operation für seine Rechnung ausgeführt und das geschmeidige Platina darauf in den Handel geliefert. — Bréant folgt der von Cock angegebenen Verfahrungsart, das Platina schmiedbar zu machen.

Leithner hat auf die Art Gefäße von Platina verfertigt, daß er Platinasalmiak zum äußerst feinen Pulver rieb und mit Kochsalz, das eben so fein pulverisirt war, genau mischte; er glühte dann die Masse, ohne sie jedoch zu schmelzen. Das Salz wird darauf mit Wasser ausgelaugt und läßt das Platina als das feinste Pulver zurück, dessen Zusammenbacken durch die Dazwischenkunft der Salzkörner gehindert war; dieses Pulver wird mit Terpenthinöl gemischt und auf Formen, die von Holzkohlen gemacht sind, gestrichen. Nachdem der Ueberzug wohl ge-

trocknet ist, legt man einen anderen darauf, und fährt damit fort, bis daß er eine hinreichende Dicke erhalten hat, da das Ganze in der heissesten Stelle des Porzellanofens eingesetzt wird. Die Form verbrennt und der Ueberzug schweißt zusammen, und kann darauf durch vorsichtiges Hämmern gehörige Festigkeit erhalten. Man erhält auch geschmeidiges Platina, wenn das Metallpulver, feucht, in einen Tiegel eingepreßt und in einen Porzellanofen eingesetzt wird. Wenn es herauskommt, ist es zusammenhängend genug, um in der Rothhitze gehämmert werden zu können und seine völlige Consistenz zu erhalten. Ich habe, nach Leithners Vorschrift, Löcher an Platinatiegeln wieder dadurch zurecht gemacht, daß sie mit dem Firniß gefüllt und die trockene Masse vor der Flamme von Sauerstoffgas geschweißt und von Zeit zu Zeit gehämmert wurde.

Fox hat vorgeschlagen, das reine Platina mit Antimon zusammenzuschmelzen und darauf das Antimon auf gewöhnlichem Wege abzutreiben; das Platina bleibt alsdann als ein Klumpen zurück, der geschmiedet werden kann.

Das Platina, so wie wir es bisher aus den Händen der Arbeiter erhalten haben, ist ein sehr geschmeidiges Metall, von einer weißgrauen Farbe, zwischen Silber und Zinn. Es kann zu einem Drathe von $\frac{1}{1940}$ Zoll ausgezogen und zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden. Seine Härte ist zwischen der von Kupfer und Eisen, und ein Drath, von 0,89 Linien an Durchmesser, trägt eine Last von 255 Pfund, ehe er zerreißt. Es läßt sich in unseren Oefen nicht schmelzen, aber es kann so wie Eisen zusammengeschweißt werden, obgleich auch dieses strenge Hitze erfordert. Das specifische Gewicht ist, nach seiner ungleichen Reinheit, ungleich ausgefallen, und ist für absolut reines Platina gewiß noch unbestimmt. Man hat jedoch das des bearbeiteten zwischen 21 und 23 gefunden. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper.

Das Platina hat wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Sauerstoffgas, bei

welcher Temperatur es auch seyn mag, und seine Oxyde werden gewöhnlich, noch ehe sie glühen, reducirt. Aber wenn ein Platinadrath vor der Flamme von Sauerstoffgas oder mit dem Newmanschen Gebläse geschmolzen wird, wirft er Funken, welche denjenigen von brennendem Eisen ähneln. Es ist jedoch ungewiß, ob dieses nicht eher ein mechanisches Herumwerfen des kochenden Metalls, als eine Verbrennung ist. Die einzige Art es mit Sauerstoff zu verbinden, ist, es in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufzulösen. Es oxydirt sich ebenfalls, obgleich nur unvollständig, wenn es mit kaustischem Kali oder mit Salpeter geschmolzen wird, und bildet dann eine graugrüne Masse, die mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe in Wasser aufgelöst wird. In der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt. Es hat zwei mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufen, Oxydul und Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn salzsaures Platinaoxydul bei gelinder Wärme mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird. Es wird dann als ein kohlenschwarzes Pulver abgeschieden. Ein Theil des Oxyduls löst sich in der überschüssigen Lauge mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe auf, und kann daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, und ein zweiter Theil wird zerlegt, wenn man die Lauge stark erhitzt, wobei es Oxyd bildet, welches sich auflöst, und metallisches Platina. Es enthält Wasser, und giebt, wenn es in einer Retorte erhitzt wird, Wasser und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Stoffen, bis nahe zum Glühen erhitzt, verpufft es schwach. Es wird nur langsam in Säuren aufgelöst. Die meisten zersetzen es in Oxyd, welches aufgelöst wird, und in Metall. 100 Th. Platina nehmen darin 8,225 Th. Sauerstoff auf, oder das Oxydul besteht aus 92,40 Th. Metall und 7,60 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd ist bisher, in seinem isolirten Zustande, beinahe unbekannt gewesen, weil man es immer aus salzsauren Auflösungen hat niederschlagen wollen, wobei man ein basisches

Doppelsalz von gelber Farbe erhält, welches man als ein reines Oxyd angesehen hat. Um das reine Oxyd zu erhalten, muß man schwefelsaures Platinaoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzen, filtriren, und mit kaustischem Kali oder Ammoniak niederschlagen, wobei nur die Hälfte des Oxyds niedergeschlagen werden darf, weil das sich nachher Abscheidende ein basisches Salz ist, welches im Trocknen eine weiße Farbe annimmt. Das Oxyd wird als ein helles, gelbbraunes, voluminöses Pulver niedergeschlagen, welches im Trocknen unbedeutend dunkeler wird, wobei es eine Rostfarbe erhält und dem Eisenoxydhydrat sehr ähnelt. Dieser Niederschlag ist das Hydrat des Oxyds. In einer Retorte erhitzt, wird es dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt und entwickelt Sauerstoffgas. Das Platinaoxyd ist eine äußerst schwache Base, die mit anderen Säuren, als der Salzsäure, nur mit Schwierigkeit verbunden werden kann, und die sich dagegen mit den Salzbasen sehr leicht verbindet; es steht also auf der Grenze zwischen den Säuren und den Basen. Das Oxyd wird in bedeutender Quantität, sowohl von kaustischen als von kohlensauren Alkalien aufgelöst, und es verbindet sich mit Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, wenn die Auflösungen dieser Erden in Wasser, in grossem Ueberschuß, mit einem auflöslichen Oxydsalze versetzt werden, wobei die Verbindung als ein hellgelbes Pulver gefällt wird. Dieses Pulver läßt sich durch Glühen zersetzen, und läßt die Erde frei, oder kohlensauer und das Metall reducirt, zurück. Schlägt man das Oxyd mit Ammoniak nieder, so verbindet es sich mit einer Portion des Alkali, und wenn es erhitzt wird, geräth es in eine Art von partieller Verpuffung, wobei es einen schwarzen, rußigen Rauch ausstößt, ohne daß sich die Masse deswegen entzündet. Edmund Davy hat angegeben, daß, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag mit kalihaltigem Wasser gekocht wird, um die Schwefelsäure auszuziehen, man

ein Knallplatina erhält, welches an Heftigkeit der Verpuffung dem Knallgolde nicht nachsteht. Es bildet, gewaschen und getrocknet, ein dunkelbraunes Pulver, welches leichter als Knallgold ist, und welches bei + 214° explodirt; die Explosion geschieht doch weder durch Stoßen noch durch Reiben. Es leitet nicht die Elektricität, und explodirt also nicht vom elektrischen Funken. Es wird von der Schwefelsäure mit dunkeler Farbe aufgelöst. Vom Ammoniakgase wird es nicht verändert. Salzsaures Gas sowohl, wie dessen Superoxydul, verwandelt dieses Oxyd in Platinasalmiak, wenn es darin erhitzt wird. In der Luft wird es nicht verändert. 100 Theile Platina nehmen 16,45 Theile Sauerstoff auf, oder das Oxyd besteht aus 14,13 Theilen Sauerstoff und 85,87 Theilen Platina; das Metall ist also mit der doppelten Menge des sich im Oxydul befindlichen Sauerstoffs verbunden.

Edmund Davy giebt an, daß, wenn Knallplatina mit Salpetersäure behandelt und das Gemenge mit Behutsamkeit erwärmt wird, die Säure das Ammoniak auszieht und ein dunkelgraues Oxyd zurückläßt, welches 82,5 pC. vom Gewicht des Knallplatina ausmacht, und beim Glühen 73,75 Theile Platina giebt. 100 Theile Platina wären dann darin mit 12 Th. Sauerstoff verbunden, welches ungefähr 1¼ mal so viel ist, als das Platina im Oxydul aufnimmt; dieses Oxyd würde also gerade zwischen den vorherbeschriebenen Oxyden liegen. Bei einigen Versuchen, die ich angestellt habe, um auszumitteln, ob ein solches Platinaoxyd exystirt oder nicht, behandelte ich Platinapulver mit kaustischem Kali in der Rothglühhitze in einem offenen Gefäße. Das Metall wurde davon völlig oxydirt. Die Masse wurde in Wasser aufgelöst, wovon ein Theil des Oxyds aufgenommen wurde. Es ward mit Salpetersäure niedergeschlagen. Dieses Oxyd gab 72,6 pC. Metall, 18,4 pC. saures Wasser und 9 pC. Sauerstoff; und es sind darin 100 Th. Metall mit 12,38 Th. Sauerstoff verbunden. Das im Alkali unauflösliche Oxyd war dasselbe Oxyd mit einer Portion

Kali verbunden, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden konnte; es enthält jedoch nach dieser Operation immer sowohl Salpetersäure, als Wasser. Es scheint also, als würde durch die Mitwirkung der Alkalien wirklich ein intermediäres Oxyd bei dem Platina gebildet, eben so wie wir es bei Iridium und Rhodium finden werden; ich habe jedoch nicht Gelegenheit gehabt, die hier angegebenen Versuche zu wiederholen; ich kann also das hier Angeführte nur als eine Veranlassung, dieses noch weiter zu untersuchen, ansehen. Ich habe Davy's Knallplatina in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und gefunden, daß es zur Ausfällung des Platina's eben so viel Queckſilber erfordert, als wenn es aus gewöhnlichem salzsauren Platinaoxyd gefällt wird, woraus erhellt, daß das intermediäre Oxyd sich nicht darin befindet.

Mit Schwefel verbindet sich das Platina sowohl auf dem nassen als auf dem trockenen Wege. Um diese Verbindung auf dem nassen Wege zu erhalten, muß man eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit Hydrothionalkali niederschlagen. Es wird dann als ein schwarzes Pulver abgeschieden, welches man mit kochendem Wasser waschen, gut auspressen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen muß. Wenn man das noch nasse Schwefelplatina auf ein Papier zum Trocknen legt, so wird der Schwefel allmählig zu Schwefelsäure oxydirt, die das Papier schwärzt und verbrennt; und wird die Säure weggewaschen, so fährt das Pulver fort, sich auf diese Weise zu zersetzen. Die Zersetzung nimmt ihren Anfang, wenn das Pulver anfängt ein trocknes Ansehen zu erhalten. Dieses ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten, und man sollte glauben, daß der Niederschlag eigentlich hydrothionsaures Oxyd wäre, aber es giebt, nach dem Trocknen in einer Retorte, kein Wasser, wenn es erhitzt wird, und wenn man das in der Luft Getrocknete destillirt, giebt es so wenig Wasser, daß es nur der zerfließenden Säure angehört haben kann. Schwefelplatina wird in Hydrothionalkali mit dunkeler Farbe

aufgelöst; und leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eben gefälltes Schwefelplatina, so verbindet es sich damit und wird hellbraun. In der Luft verfliegt das Schwefelwasserstoffgas wieder und die Masse wird schwarz. Wird es in einem Destillationsapparate erhitzt, so giebt es bei angehender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels ab, und wird Schwefelplatina im Minimum. Leitet man durch das salzsaure Oxydsalz Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Niederschlag, der aus salzsaurem Oxydul und Schwefelplatina zusammengesetzt ist, und welcher stellenweise verpufft, wenn man ihn zu rösten versucht. Auf dem trockenen Wege erhält man Schwefelplatina am leichtesten, wenn Platinasalmiak mit Schwefel gemischt und zum Verjagen des Salmiaks und des überschüssigen Schwefels in Destillationsgefäßen erhitzt wird, wobei sich das Metall mit Schwefel im Maximum verbindet. Bei einer vermehrten Hitze entweicht ein Theil davon, und es bleibt Schwefelplatina im Minimum zurück. Beide sind grau, pulverförmig, und geben einen metallischen Strich. Durch Glühen werden sie leicht zerstört und geben reines Platina. Diese beiden Schwefelungsstufen entsprechen den beiden Oxyden, und 100 Theile des Metalls nehmen in ersterem 32,8, und im Letzteren 16,4 Theile Schwefel auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Platina leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platinatiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und eine Kohle zufällig hineinfällt. Phosphorplatina ist silberweiß, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, daß man Platina mit Phosphor im Maximum verbunden erhält, wenn Platinasalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und daß man dieselbe Verbindung im Minimum bekommt, wenn das Platina, in Pulver und mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Fall würde es 30, und im

letzteren 17,5 pC. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden. Er glaubt gefunden zu haben, daß die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatina's cubisch sey. Pelletier schlug vor, sich bei der Bearbeitung des Platina des Phosphors so zu bedienen, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Man glaubte eine Zeit, nach Collet Descotils Angabe, daß sich das Platina mit Kohlenstoff verbinden könne und es dadurch leichter schmelzbar werde. Er fand, daß es bis 3 pC. Kohlenstoff enthalten könne. Aber Bousſignaut hat gezeigt, daß es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Silicium verbundenes Platina sey. Collet Descotils Angabe veranlaßte mich den Versuch zu machen, geschmeidiges Platina dadurch zu bereiten, daß ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmelzte, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen bereitet; dieß gelang jedoch nicht. Das Platina wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Bousſignaut's Angabe veranlaßte mich darauf, das Kohlenstoffplatina zu untersuchen, und ich fand dann, daß es in höchstem Grade mit Silicium verbunden war, so daß es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselerde bedeckte, daß die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte dieses Silicium aus der Asche der zugesetzten Kohlen aufgenommen. Obgleich es glaublich ist, daß Platina mit einer Portion Kohlenstoff verbunden werden kann, so ist doch dasjenige, was man allgemein dafür angesehen hat, die Verbindung des Platina mit Silicium. Bousſignaut fand, daß man das Platina mit kieselfreien Kohlen nicht zum Schmelzen bringen kann.

Platina verbindet sich leicht mit den mehrsten Metallen. In richtigen Proportionen gemengt, verbindet es sich mit mehreren unter diesen, mit einer oft sehr intensiven Feuer-Erschei-

nung. Fox fand, daß, wenn man Platina mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei zusammenschmilzt, sich das Gemenge zum völligen Weißglühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platina zusammengerollt, und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so daß sie herumgeworfen wird. Das Platina hat große Verwandtschaft zum Kalium, welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, werden kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platina mit Wasserstoff sind. Es verbindet sich leicht mit Arsenik. Man braucht nur arsenichte Säure auf weißglühendes Platina zu werfen, so verbinden sich beide und fließen zu einer metallischen Legirung zusammen. Mit Antimon giebt Platina eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der größte Theil des Antimons in Feuer weggebrannt werden kann. Mit Zink schmilzt es zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemenge zusammen, welches so spröde ist, daß es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden. Zinn giebt mit Platina ein hartes, sprödes und grobkörniges Gemenge. Ein geringer Zusatz von Platina ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern. Mit Kobalt kann es auch zusammengeschmolzen werden. Platina verbindet sich sehr leicht mit dem Blei; man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platinatiegel zu gießen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf. Mit Wismuth kann es auch zusammengeschmolzen werden, und aus diesen beiden Metallen kann man durch Saigerung einen Theil des Platina abscheiden. Mit Kupfer verbindet sich das Platina leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $\frac{1}{16}$ Platina giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen

feinkörnigen Bruch. Das Gemenge ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Das geschmiedete Platina wird nicht von Queckſilber angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Doppelsalzes mit Ammoniak zurückbleibende, verbindet sich bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgama ist butterähnlich, zähe und wird allmählig härter. Mit Silber schmilzt das Platina zu einer schwerflüssigen Mischung, die die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und die durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platina giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 pC. macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weißen Farbe. Wenn die Einmischung von Platina mehr als 5 pC. ausmacht, so treibt das Silber bei der Coupellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platina und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, ist Platina immer der Auflösung in dem Grade beigemengt, daß wenn man platinahaltiges Gold scheiden will, Silber zugesetzt wird, und bei der Ausziehung dieses Metalls mit Salpetersäure sich auch das Platina auflöst.

Platinasalze.

Das Platina giebt zwei Reihen von Salzen, die beide nur wenig bekannt sind; besonders aber ist unsere Kenntniß der Oxydulsalze nur unbedeutend. Die Salze dieses Metalls zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, von Blutlauge nicht niedergeschlagen zu werden, und dadurch, daß sie sich von den meisten Metallen, sogar vom Silber, metallisch niederschlagen lassen.

Die Oxydulsalze scheinen alle eine dunkele Farbe, zwischen schwarzbraun und grün, zu haben, und sie geben einen schwarzen oder schwarzbraunen Niederschlag von Oxydul, wenn sie mit kaustischen Alkalien behandelt werden. Schwefelsaures Platinaoxydul erhält man, wenn eine Auflö-

sung des Oxyduls in kaustischem Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine so dunkelbraune Farbe, daß sie durch eine sehr unbedeutende Menge des Salzes undurchsichtig ist. Mit Wasser verdünnt, nimmt sie eine rothe Farbe an, und scheint mit der Zeit in Oxydsalz verwandelt zu werden. Salpetersaures Platinaoxydul erhält man, wenn man das Oxydul in einer verdünnten, farbenlosen Salpetersäure auflöst. Die Auflösung ist der vorhergehenden an Farbe ähnlich, und trocknet zur honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, worin sich das Oxyd auf Kosten der Säure allmählig bildet, wenn diese etwas überschüssig zugesetzt war. Salzsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das salzsaure Oxydsalz zur Trockne abgedampft, pulverisirt und in einer Schale von Porzellan auf einer Sandkapelle der Hitze des geschmolzenen Zinns ausgesetzt wird, wobei man es von Zeit zu Zeit umrührt. Es entweicht dabei Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, und es bleibt zuletzt ein grünlichgraues Pulver zurück, welches unter fortgesetzter Hitze nicht weiter verändert wird. Dieses Pulver ist das salzsaure Oxydulsalz; es ist in Wasser unauflöslich und läßt sich nicht mit Wasser benetzen. Von kochender Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zerlegt, aber es wird zum Theil in kochender concentrirter Salzsäure aufgelöst, wobei die Auflösung eine eigene rothe Farbe annimmt, die derjenigen des Oxydsalzes nicht ähnlich ist. Diese Auflösung enthält jedoch bloß das Oxydulsalz. Sie wird von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In der Glühhitze wird es zersetzt; es entweicht Salzsäure-Superoxydul ohne Spur von Wasser, und es giebt 0,733 Theile Metall. Essigsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das nasse Oxydul in Essigsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist grünlich und trocknet zur dunkelbräunlichen, grünen Masse ein, die,

mit einem Rückstand von etwas Oxydul, in Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus, die in der Auflösung orangegelb ist. Sie werden von salzsaurem Kali und von salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Sie geben mit den meisten Alkalien und Erden Doppelsalze, die von mehr Alkali oder Erde nicht zersetzt werden. Von Eisenoxydulsalzen werden sie nicht niedergeschlagen, wenn nicht eine Auflösung von Queckſilber zugesetzt wird, und dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Platina und Queckſilber. Von salzsaurem Zinnoxydul werden sie mit rothbrauner Farbe, und von Hydrothionalkali mit schwarzer oder brauner Farbe gefällt. Eisenfreies blausaures Alkali schlägt sie nicht nieder. Phosphor und die meisten Metalle scheiden das Platina in metallischer Form ab.

Schwefelsaures Platinaoxyd erhält man, wenn auf nassem Wege bereitetes Schwefelplatina in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die überschüssige Säure bei gelinder Wärme abgedampft wird. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Platina in Königswasser zur Trockne abgedampft, in ein wenig Wasser aufgelöst und mit einer zum Verjagen der Salzsäure hinreichenden Menge Schwefelsäure gemischt wird, wornach man es aufs Neue zur Trockne abdampft. Das trockene Salz ist beinahe schwarz, und die Auflösung ist dunkelbraun. Edmund Davy giebt an, daß dieses Salz vom Salmiak nicht zersetzt wird, wenn sie nicht zusammen bis zur Trockne abgedampft werden, und daß, wenn die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol gemischt und damit eine Weile gekocht wird, ein schwarzer Stoff sich niederschlägt, und die Auflösung farbenlos oder nur ein wenig gelblich wird. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, bis er nicht mehr als Säure reagirt, und wird darauf im Wasserbade getrocknet. Es ist ein feines, schwarzes und fürs Gefühl weiches Pulver, welches die Finger schwärzt und keinen Geschmack,

aber einen schwachen, ätherartigen Geruch hat. In der Luft wird es nicht verändert. Beim Erhitzen wird es mit Zischen zerstört, bringt ein rothes Feuer hervor und giebt metallisches Platina. Es wird von Salzsäure, aber von keiner andern Säure aufgelöst. Von Ammoniak wird es mit der Zeit in Knallplatina verwandelt. Durch kaustisches Alkali wird es nicht verändert. Seine am meisten ausgezeichnete Eigenschaft ist, daß es, wenn die geringste Menge davon einen mit Alkohol benetzten Körper trifft, ein wenig aufbraust, zu glühen anfängt, und damit so lange fortfährt, als noch etwas vom Alkohol übrig ist; aus derselben Ursache, weswegen der Platinadrath in H. Davy's Nachtlampe glüht. (Siehe den dritten Theil Art. Lampe.) Wenn dieses Pulver noch vor dem Trocknen mit Spiritus übergossen wird, so zersetzt es sich langsam mit Entwickelung von Essigdämpfen. Nach Döbereiner wird dabei der Sauerstoff der Luft eingesogen, der Alkohol verwandelt sich dann in Essigsäure und in Wasser, und die Platinaverbindung, die Döbereiner für ein Platinasuboxyd ansieht, hält sich unverändert. E. Davy hat sich dieser Eigenschaft zur Einrichtung eines tragbaren Feuerzeugs bedient, wobei ein in Alkohol angefeuchteter Schwamm benutzt wird. Als ich dieses Präparat nachzumachen versuchte, schlug der Alkohol nur schwefelsaures Platinaoxyd nieder. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. E. Davy giebt an, daß es aus 96,25 Th. Platinametall und 3,75 Th. salpetrichter Säure bestehen solle. Salpetersaures Platinaoxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden: a) wenn das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst wird; b) durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Baryt; und c) wenn salzsaures Platinaoxyd, so lange sich etwas vom Doppelsalze absetzt, mit Salpeter gemengt wird, wornach ein Drittel des Platinaoxyds, mit der Salpetersäure verbunden, in der Auflösung zurückbleibt, die eine honigdicke Masse giebt. Beim Abdampfen bis zur Trockne und beim Wiederauflösen in Wasser, bleibt ein basisches

Salz unaufgelöst zurück. Die Auflösung ist dunkelbraun. Salzsaures Platinaoxyd wird erhalten, wenn man die Auflösung in Königswasser abdampft. Es bildet eine rothe Salzmasse, die nach dem Verjagen des Krystallwassers schwarzbraun ist. Seine Auflösung in Wasser hat eine dunkele, gelbbraune Farbe. In Alkohol wird es leicht aufgelöst, und man bedient sich desselben in diesem Zustande, um Kali bei Analysen zu entdecken. Man löst alsdann das salzsaure Salz, dessen Base man entdecken wollte, in Alkohol auf. Enthielt es Kali, so wird ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz niedergeschlagen, sonst erhält sich die Flüssigkeit klar. Kohlensaures Platinaoxyd scheint nicht zu existiren. Das Verhalten der übrigen Säuren zum Platinaoxyd ist noch nicht untersucht. Es scheint, als ließe sich das salzsaure Platinaoxyd ungefähr auf dieselbe Art, wie das entsprechende Goldsalz zersetzen, wenigstens wenn es mit einigen Pflanzensäuren gemischt wird. Nach Coopers Versuchen erhält man, wenn weinsteinsaures Natron mit salzsaurem Platinaoxyd gemischt und das Gemenge beinahe zum Kochen erhitzt wird, einen schwarzen Niederschlag, der nach Cooper nur aus metallischem Platina und Wasser besteht, und der die ausgezeichnete Eigenschaft hat, bei angehender Glühung auf einige Augenblicke weißglühend zu werden, als wenn es verbrennte, wobei es zu $\frac{1}{8}$ seines ersten Volumens vermindert wird. Wenn dieses Pulver wirklich nur Platina ist, so kann es zu einer näheren Kenntniß dieser sonderbaren Verbrennungs-Erscheinung dienen, die bei so vielen Körpern statt findet.

Doppelsalze.

Die Oxyde des Platina haben eine ausgezeichnete Neigung, mit den meisten Basen Doppelsalze zu geben; wir kennen hauptsächlichst die salzsauren Doppelsalze. Ich werde diejenigen, die man untersucht hat, anführen: Schwefelsäure, Kali und Platinaoxyd bilden ein in Wasser unauflösliches,

ches, basisches Doppelsalz, welches man erhält, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Kali gemischt und das Gemenge bis zum Kochen erhitzt wird. Man erhält einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Trocknen schwarz wird. Die Säuren verändern ihn nicht; aber er wird von kochender Salzsäure leicht aufgelöst. Er wird weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali verändert, wenn letzteres nicht in sehr concentrirtem Zustande darauf angewandt wird. In der Glühhitze wird er zersetzt. Er enthält nach E. Davy 10,84 pC. schwefelsaures Kali, 10,84 pC. Wasser; das übrige ist Platinaoxyd. Ein ähnliches Salz erhält man auch mit Natron. Es enthält 71,11 Th. schwefelsaures Natron, 8,73 Th. Wasser und 84,16 Th. Platinaoxyd. Auch Ammoniak giebt unter derselben Bedingung ein ähnliches Salz, welches in Schwefelsäure und Salzsäure auflöslich ist. Es verpufft im Erhitzen schwach und wird durch Kochen mit Kalilauge zu Knallplatina verwandelt. Salzsäure, Kali und Platinaoxyd, werden niedergeschlagen, wenn salzsaures Kali dem salzsauren Oxyd beigemengt wird; es hat eine citronengelbe Farbe und man erhält es zuweilen als Pulver, zuweilen in kleinen, glänzenden Krystallen. In Säuren ist es unauflöslich, aber es wird von kaustischem Kali mit gelber Farbe aufgelöst. In kaltem Wasser ist es etwas auflöslich, mehr in kochendem, aber es läßt sich nicht in Alkohol auflösen; ein Umstand, der bei der Anwendung desselben in analytischen Untersuchungen nicht außer Acht gelassen werden muß. Dieses Salz enthält kein Wasser. Es besteht aus 19,45 Th. Kali, 46,77 Th. Platinaoxyd (= 40,17 Platina) und 33,78 Th. Salzsäure. Das Platinaoxyd nimmt darin doppelt so viel Säure als das Kali auf. Salzsäure, Natron und Platinaoxyd, geben ein in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches von mehr zugesetztem Natron nicht niedergeschlagen wird. Dieses Salz enthält 19¼ pC. Krystallisationswasser, welches in der Wärme verjagt werden kann, ohne daß das Salz zersetzt wird. Das Platina-

oxyd nimmt hier, so wie im Vorhergehenden, doppelt so viel Säure als das Natron auf. Es enthält 11,72 pC. Natron und 36,4 pC. Platina. Werden diese Salze einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so entweicht Salzsäure = Superoxydul oder Chlor; und wenn die Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich salzsaures Kali oder Natron auf, und das Platina bleibt zurück. Es ist jedoch dazu eine sehr heftige Weißglühhitze nöthig, wenn die Zersetzung vollkommen werden soll. Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxyd, ist ein in Wasser sehr schwer auflösliches Salz. Es hat eine reine citronengelbe Farbe und wird als ein schweres Pulver niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von Platina mit Salmiakauflösung gemischt wird. Hat es ein ziegelfarbiges Ansehen, so enthält es Iridium und vielleicht Palladium. Diese können durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. Die rothe Auflösung wird, noch heiß, filtrirt und setzt während der Abkühlung ein zinnoberrothes, krystallinisches Pulver ab; dieß ist ein mit sehr wenig Platina verbundenes Iridiumsalz. Gießt man die kalt gewordene saure Flüssigkeit wieder aufs Unaufgelöste und kocht sie aufs Neue, so kann man auf diese Weise das meiste vom Iridiumsalze ausziehen. Wenn das reine Doppelsalz einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, die nicht zur Glühhitze geht, so giebt es Salzsäure, Wasser und salzsaures Ammoniak, und wird in ein graugrünes Pulver verwandelt, welches ein Doppelsalz von Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxydul ist. Man erhält es auch, während Ammoniak sublimirt, wenn größere Portionen des doppelten Oxydsalzes in einer Retorte zersetzt werden. Es ist in Wasser und in Säuren unauflöslich und wird nicht von kaustischem Kali zersetzt, aber geglüht wird es in Metall, Salzsäure, Wasser und Salmiak zerlegt. Vauquelin erhielt ein anderes auflösliches Doppelsalz, wenn er salzsaures Platinaoxydul mit Salzsäure und salzsaurem Ammoniak behandelte und die rothe Auflösung einer freiwilligen Abdampfung über-

ließ, wobei es in vierseitigen Prismen von purpurrother Farbe krystallisirte. Dieses Salz ist in Wasser auflöslich und wird von kohlensaurem Natron in der Kälte nicht niedergeschlagen; aber es entwickelt sich beim Kochen Ammoniak, und Platinaoxydul wird niedergeschlagen. Wenn das Salz einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, nimmt es eine dunkele Farbe an und überzieht sich mit einem glänzenden Metallhäutchen. Schwefelsäure, Platinaoxyd und Baryterde, geben ein mit den vorhergehenden schwefelsauren Doppelsalzen analoges, basisches Doppelsalz. Man erhält es, wenn salzsaure Baryterde zu einer Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd gesetzt wird, wobei man einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag erhält. Es wird in kochendheisser concentrirter Salzsäure aufgelöst. Von Alkali wird es nicht zersetzt, und soll, nach E. Davy, beim Glühen kein Gas, sondern nur Wasser geben. Salzsäure, Baryt und Platinaoxyd, bilden ein Doppelsalz, wenn eine Auflösung des salzsauren Oxydsalzes so lange mit Barytwasser gemischt wird, bis sich ein Niederschlag zeigt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Erde mit Platinaoxyd, und die Auflösung enthält Baryterde in großem Ueberschuß. Dampft man diese ab, so wird die Erde durch die Kohlensäure der Luft allmählig niedergeschlagen, und es schießt endlich ein hellgelbes Salz in kleinen Krystallen an, welches ein Doppelsalz von der Baryterde und dem Platinaoxyd ist. Mit Strontianerde und Kalkerde verhält sich das Platinasalz auf gleiche Weise. Das letztere Salz krystallisirt nicht. Wird eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit kohlensaurer Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich in der Auflösung ein neutrales Doppelsalz, und es bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Das basische Salz der Talkerde giebt nach dem Glühen Platina und kaustische Talkerde. Diese basischen Salze sind orangegelbe, schwere, in Wasser unauflösliche Pulver, die beim Glühen zuerst eine Portion Wasser geben, ehe sie zersetzt wer-

den. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd mit salzsaurer Thonerde gemischt wird, so erhält man ein unauflösliches Doppelsalz, welches dem Ansehen nach den vorher erwähnten schwefelsauren Doppelsalzen ähnlich ist. Es wird von kochendheissen Säuren etwas aufgelöst. Im Glühen soll es, nach E. Davy, nur Wasser geben, welches wenigstes 27 pC. vom Gewicht des Salzes ausmacht. Blausäure, Kali und Platinaoxyd, geben ein saffrangelbes, krystallisirendes Salz, welches man erhält, wenn salzsaures Platinaoxyd mit Blutlauge gemischt und das Gemenge zur Krystallisation abgedampft wird. Dieses Salz wird auch, nach L. Gmelin, erhalten, wenn man ein Pulver von metallischem Platina mit gleichen Theilen des Cyaneisenkaliums mischt, und nachher bis zum angehenden Glühen, aber nicht höher, erhitzt. Das Platina scheidet einen Theil des Eisens vom Cyan, und wenn die Masse in Wasser aufgelöst wird, kann man das Platinasalz durch Krystallisation abscheiden. Die Farbe der Krystalle ist gelb, nach der Richtung der Axe aber hellblau. Sie verwittern in der Luft und werden blaßroth, behalten aber dabei noch 12,4 pC. Wasser, welches sie erst in einer höheren Temperatur abgeben. Mit dem Silberoxyd giebt das Platinaoxyd doppelte basische Salze, sowohl mit Schwefelsäure als mit Salzsäure. Sie werden niedergeschlagen, wenn das Platinasalz mit salpetersaurem Silber gemischt wird. Sie haben eine graugelbe Farbe. Ein großer Ueberschuß von Salzsäure zieht das Platinaoxyd wieder aus. Eine ähnliche basische Verbindung giebt das Platinaoxyd ebenfalls, wenn salpetersaures Queckſilberoxydul mit salzsaurem Platina gemischt wird. Es entsteht ein bräunlicher Niederschlag, welcher, wie ich schon erwähnt habe, bei gelinder Hitze in Calomel, das sich sublimirt und in ein unvollkommen zersetztes Platinaoxyd, das als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, zerlegt wird.

Die Unveränderlichkeit des Platina's im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den mehrsten Säuren, seine Eigenschaft in

geschmiedetem Zustande, nicht vom Schwefel oder Queckſilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefäßen und zu verſchiedenen chemiſchen Inſtrumenten, beſonders zu Tiegeln, anwendbar. Wegen der Schwierigkeit, es in ſchmiedbarem Zuſtande zu erhalten, iſt es etwas theuer; es iſt jedoch weit weniger theuer als Gold, und kommt im verarbeiteten Zuſtande ungefähr dem Werthe von $4\frac{1}{2}$ mal ſo viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man ſich der Platinatiegel bedient, muß man, um ſie zu erhalten, folgendes beachten: a) daß man Miſchungen, die Salzſäure-Superoxydul entwikkeln können, nicht darin behandelt; b) daß man Salpeter oder kauſtiſches Alkali nicht darin ſchmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeſchloſſen wird, Platinaoxydul bilden, das mit ſchwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsſtufe bilden; c) daß man darin keine ſolche Miſchungen glüht, wo ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallſalze, die Pflanzenſäuren enthalten, denn dieſe verbinden ſich dann mit dem Platina, und wenn ſie mit Säure ausgezogen werden, folgt das Platina mit, und es entſteht eine Grube im Tiegel; d) beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weißglühen kommen zu laſſen, wenn er ſolche Oxyde enthält, die zum Sauerſtoff ſchwächere Verwandtſchaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn dieſe Oxyde, die für ſich ſelbſt nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem Platina, metalliſche Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obſchon das fremde Metall, durch abwechſelndes gelindes Glühen und Behandlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, hat jedoch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine ſolche Poroſität, daß man ihn als verdorben anſehen kann; e) daß man, wenn der Tiegel ſtark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen läßt, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinſchaftliche Einwirkung der Aſche

und der Kohlen, mehr und mehr mit Silicium verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre in Gebrauch gewesen ist, fängt er an spröde zu werden und bekommt Risse. — Risse an Platinatiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht so stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platina hinein, und der Riß öffnet sich leicht wieder. — Man hat angefangen, Kochgefäße aus Kupfer zu verfertigen, die mit einem dünnen Häutchen von Platina, nach Art des Plaited der Engländer, überzogen werden. Cooper hat gezeigt, daß der Niederschlag, den man aus einer Auflösung von Platina mit salpetersaurem Queckſilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimirung des gefällten salzsauren Queckſilbersalzes, mit gewöhnlichem Straß oder Fluß das reinste schwarze Email giebt.

2. Iridium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor und macht einen Bestandtheil sowohl der eigentlichen Platinakörner, als der schwereren Schuppen aus, welche aus einem Osmietum-Iridii bestehen, und welcher ich beim Osmium schon erwähnt habe. Es wurde, mit dem Osmium zugleich, von Tennant entdeckt.

Man erhält es aus dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande vom Platinasande, welcher aus Iridium und Osmium besteht, die mit Titanoxyd und Chromeisen mechanisch gemengt sind. Ein sehr kleiner Theil vom Iridium wird bei der Auflösung des Platina's von den Säuren aufgenommen. Der unauflösliche Rückstand macht ungefähr $\frac{1}{27}$ vom Gewicht des Platinasandes aus. Er wird gut ausgewaschen, zum feinen Pulver gerieben, und über einer Weingeistlampe in einem offenen Silbertiegel mit $1\frac{1}{2}$ mal seines Gewichts Kalihydrat zusammengeschmolzen. Die Metalle werden dann auf Kosten der Luft oxydirt und verbinden sich mit dem Kali. Diese Oxydation geht langsam und fordert oft ein fortwährendes Glühen

von einer Stunde. Das osmiumsaure Kali ist in Wasser auflöslich und wird ausgezogen, wobei eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Kali zurückbleibt. Die letztere wird, zur weiteren Behandlung, in Salzsäure aufgelöst. Läßt die Salzsäure etwas Unaufgelöstes zurück, so wird es aufs Neue mit Kalihydrat behandelt.

Man kann sich auch, statt des Kali's, des Salpeters bedienen, wobei das Metallpulver in einer Porzellan-Retorte mit doppelt so viel Salpeter geglüht wird, so lange sich etwas Gas entwickelt. Diese letztere Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daß sich das Osmiumoxyd weniger gut in der Verbindung erhält; man muß es deswegen auch in einer Vorlage aufnehmen, die kaustisches Kali oder Kalkmilch enthält. Ausserdem wird auch die Retorte vom Kali des Salpeters etwas angegriffen und die Bestandtheile der Retorte mischen sich mit den Metalloxyden. Man zieht das osmiumsaure Kali mit Wasser aus und das Iridiumoxyd wird in Salzsäure aufgelöst. Diese Auflösung ist blau, wenn sie rein ist; aber da sie gewöhnlich Eisenoxyd und Titanoxyd zugleich enthält, so hat sie eine grünliche Farbe. Diese fremden Oxyde können zwar durch einen zweckmäßigen Zusatz von kaustischem Kali, oder durch Kochen der Flüssigkeit abgeschieden werden, aber man verliert dabei immer ein wenig Iridiumoxyd, welches mit ihnen gefällt wird; es ist also am besten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu mischen und sie bis zum Kochen zu erhitzen, wobei sie eine rothe Farbe annimmt und Iridium auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht wird, die bei der Fällung dem Titanoxyd nicht mehr folgt. Es wird darauf kaustisches Ammoniak mit der Vorsicht zugesetzt, daß die Flüssigkeit beinahe, aber nicht völlig gesättigt wird. Sie wird dabei eine halbe Stunde gekocht, wobei sich das Titanoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, man concentrirt sie stark und mischt sie darauf mit einer gesättigten Auflösung von Salmiak, wobei man einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag erhält, welcher ein

salzsaures Doppelsalz von Iridiumoxyd mit Ammoniak ist. Die Flüssigkeit wird aufs Neue concentrirt, und setzt man mehr Salmiak zu, so erhält man einen neuen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit endlich farbenlos wird.

Man wäscht das niedergeschlagene Doppelsalz mit etwas kaltem Wasser aus, trocknet es und erhitzt es bis zur Glühhitze, wobei reducirtes Iridium zurückbleibt, welches jedoch mit Wasser gewaschen werden muß, um von einer Einmischung von salzsaurem Kali befreit zu werden.

Sowohl das Wasser, womit das Salz gewaschen worden ist, als die farbenlose Flüssigkeit, woraus man es mit Salmiak niedergeschlagen hat, enthalten noch Iridium und Eisenoxyd; sie werden also zusammengemischt, mit vielem Wasser verdünnt und mit kaustischem Ammoniak, welches das Eisenoxyd abscheidet, niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und das Salz geglüht, wobei sich das Iridium reducirt. Das salzsaure Kali, womit es gemengt ist, wird mit Wasser ausgezogen. Die hier beschriebene Darstellung des Iridiums ist von Vauquelin angegeben. Man erhält Iridium auf diese Art in einem nicht zusammenhängenden Pulver von metallischem Ansehen, das dem Platina ähnelt. In unseren Oefen schmilzt es nicht, wohl aber bei der Hitze, die bei der elektrischen Entladung oder vom Newmans-Gebläse hervorgebracht wird. Children schmolz Iridium bei der Entladung seiner elektrischen Säule von ungewöhnlich grossen Platten, und erhielt dabei ein ungeschmeidiges Metallkorn, von der Farbe und dem Ansehen des Platina's. Iridium für sich kann weder von Königswasser, noch von der Salpetersäure aufgelöst oder oxydirt werden. In Verbindung mit Platina, nimmt Königswasser eine geringe Portion davon auf. Die einzige Art, dieses Metall zu oxydiren, ist durch Glühen mit einem Alkali.

Iridium hat 3 Oxyde, von welchen jedoch keins im isolirten Zustande ist untersucht worden. Ich werde sie jetzt noch

mit den Namen: Oxydul, blaues Oxyd, rothes Oxyd, von einander unterscheiden.

a) Das Oxydul oder das farbenlose Oxyd. Die Verbindung des farbenlosen Oxyds mit Salzsäure wird erhalten, wenn man in die blaue Auflösung des Iridiumoxyds in Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas durchstreichen läßt. Die Flüssigkeit wird trübe, setzt Schwefel ab und wird farbenlos. Man erhält es ebenfalls, sowohl wenn das Doppelsalz mit Ammoniak digerirt wird, dessen Wasserstoff das blaue Salz zum farbenlosen reducirt, als auch wenn die blaue Auflösung mit einem Eisenoxydulsalze gemischt wird. Ob oder auf welche Art das Oxydul aus dieser Verbindung niedergeschlagen wird, ist noch nicht ausgemittelt.

b) Blaues Oxyd wird gebildet, wenn Iridium auf Kosten der Luft, unter Mitwirkung der Alkalien, oxydirt wird. Dieses Oxyd giebt mit den Säuren blaue Salze; aber es zeichnet sich auch durch seine große Verwandtschaft zu Salzbasen aus, mit welchen es Verbindungen giebt, die iridiumsaure Salze genannt werden können. Das in Wasser auflösliche Pulver, welches man durch Glühen mit Kali erhält, ist iridiumsaures Kali, wovon ein sehr unbedeutender Theil in überschüssigem Kali auflöslich ist. Die iridiumsauren Salze sind entweder grün, blau, oder von Purpurfarbe; aber sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht worden. Iridiumsaure Thonerde ist nach Vauquelin eine besonders schöne blaue Farbe, so reich, daß sie seiner Meinung nach wohl den Farbestoff im Saphir ausmachen könnte, welcher nicht $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht dieser Steinart ausmacht.

c) Rothes Oxyd wird erhalten, wenn das blaue Salz durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt wird. Es zeichnet sich durch die rothe Farbe seiner Verbindungen aus, die bisweilen eine solche Tiefe hat, daß sie ein schwarzes Ansehen haben. In diesem Zustande befindet sich das Iridium in der Platinaauflösung; aber es bedarf sehr wenig Iridium, um den Pla-

tinasalzen eine intensive Farbe zu geben. — Es ist einleuchtend, daß, da noch keins dieser Oxyde im abgeschiedenen Zustande untersucht worden ist, es möglich ist, daß die isolirten Oxyde nicht dieselbe Farbe wie ihre Verbindungen haben könnten. Das ungleiche Farbenspiel, welches es von blau, roth, und wenn es von Eisen verunreinigt ist, auch von grün, giebt, gab Tennant die Veranlassung zu seinem Namen, der von Iris, dem Regenbogen, hergenommen ist.

Schwefeliridium erhält man, nach Vauquelin, wenn das blaue Doppelsalz mit Ammoniak in einer Retorte mit Schwefel behandelt wird. Die Verbindung ist ein schwarzes Pulver, welches 25 pC. Schwefel enthalten soll.

Iridium verbindet sich leicht mit den Metallen. Ein Theil Iridium mit 8 Th. Blei giebt ein geschmeidiges Metall, welches härter als Blei ist. Das Blei kann auf einer Kapelle abgetrieben werden und läßt das Iridium als ein grobes Pulver zurück. 1 Th. Iridium mit 4 Th. Kupfer giebt eine blaßrothe, geschmeidige Metallmischung. 1 Th. Iridium und 4 Th. Zinn, bilden gleichfalls eine geschmeidige Metallverbindung. Diese Verbindung geschieht erst in der Weißglühhitze. Silber kann auch mit Iridium verbunden werden, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren. Alle diese Metallmischungen lassen pulverförmiges Iridium unaufgelöst zurück, wenn das andere Metall in Säuren aufgelöst wird. Iridium verbindet sich mit Platina, und giebt diesem Metall einige Eigenschaften, die es noch vorzüglicher zum chemischen Gebrauch machen. Durch den Grad von Sättigung, den das Platina durch Einmischung dieses Metalls erhalten hat, verbindet es sich nicht mehr so leicht mit anderen Stoffen; daher können die Platinatiegel, welche aus Platina gemacht sind, das auf dem trocknen Wege aus dem Platinasande gewonnen worden, und worin es also noch mit Iridium, Rhodium und Palladium verbunden ist, der Einwirkung der darin geglüheten Stoffe besser widerstehen, als diejenigen, die aus Platina, welches auf dem nassen Wege von

aller Beimischung gereinigt worden ist; eine Beachtung, die gewiß keinem hat entgehen können, der, nachdem er gewohnt war, mit einem Tiegel von Jeanetty zu arbeiten, diesen auf einmal mit einem der aus England erhaltenen hat vertauschen müssen.

Die Salze dieses Metalls sind noch nicht studirt; Vauquelin ist beinahe der einzige, welcher damit einige Versuche angestellt hat. Von den farbenlosen und den blauen weiß man nichts mehr, als daß sie existiren; die rothen sind etwas mehr bekannt. Man hat gefunden, daß die rothen Auflösungen ihre Farbe verlieren, ohne niedergeschlagen zu werden, wenn man sie mit Blutlauge, schweflichter Säure, oder einer Infusion auf Galläpfel mischt, wobei sie gewöhnlich zu Oxydulsalzen reducirt werden.

Schwefelsaures und salpetersaures Iridiumoxyd erhält man, wenn das blaue iridiumsaure Kali in diesen Säuren aufgelöst und die Auflösung in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Salpetersäure gekocht wird. Die Auflösung hat eine violette Farbe. Salzsaures Iridiumoxyd wird erhalten, wenn das schwarze salzsaure Doppelsalz vom blauen Oxyd und Ammoniak, mit Salzsäure-Superoxydul behandelt wird, welches das Ammoniak zersetzt, und das blaue Oxyd zum rothen oxydirt. Man dampft die hierbei gebildete freie Salzsäure ab und erhält ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung hochgelb ist und unter freiwilliger Abdampfung octaëdrische, rothe Krystalle giebt.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und blaues Oxyd, bilden ein schwarzes (tief dunkelblaues) Salz, welches in Krystallen anschießt, wenn die blaue Auflösung des iridiumsauren Kali's in Salzsäure abgedampft wird. Salzsäure, Kali und rothes Oxyd, geben auch ein schwarzes (tief purpurrothes) Salz, welches in Octaëdern anschießt. Es wird in 15 Theilen ko-

chenden Wassers aufgelöst, woraus es krystallisirt, bis daß 23 Th. der kalt gewo.,enen Auflösung 1 Th. Salz aufgelöst enthalten. Von kaltem Wasser wird es so langsam aufgelöst, daß man es beinahe für unauflöslich halten kann. Vauquelin fand, daß es 37 pC. Metall und 13 pC. salzsaures Kali giebt. Man kann daraus für die Zusammensetzung des Oxyds keine Berechnung machen. Des Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und rothem Oxyd, habe ich schon bei der Bereitung des Metalls erwähnt. Es hat ein schwarzes Ansehen, aber die Farbe ist eigentlich ein sehr tiefes Purpurroth. Ein Theil dieses Salzes wird in 20 Thln. Wasser von + 14° aufgelöst. Ein Theil des Salzes in 4000 Th. Wasser aufgelöst, färbt es merklich roth. Kaustisches Ammoniak zerstört die Farbe, ohne es niederzuschlagen. Es giebt geglüht 45 pC. Iridium.

3. Rhodium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor, wovon es ungefähr $\frac{1}{400}$ ausmacht. Es wurde von Wollaston entdeckt.

Ich habe vorher beim Platina angeführt, daß, nachdem dieses Metall aus der Auflösung des Platinasandes in Königswasser mit Salmiak niedergeschlagen ist, die übrigen aufgelösten Metalle mit Zink gefällt werden. Der letztgenannte Niederschlag wird in Königswasser wieder aufgelöst, mit 3mal so viel Kochsalz, als das Metall wiegt, versetzt und zur Trockne abgedampft. Diese Salzmasse ist ein Gemenge von zwei salzsauren Doppelsalzen von Natron, das eine mit Platinaoxyd und das andere mit Rhodiumoxyd, mit einem Ueberschuß von zugesetztem Kochsalz. Man reibt es zum feinen Pulver, laugt es mit Alkohol aus, wodurch das zuletzt zurückbleibende Rhodiumoxydsalz nicht aufgelöst wird. Dieses wird in Wasser aufgelöst und krystallisirt. Aus diesem Salze kann man Rhodium erhalten, wenn man es entweder mit Zink niederschlägt, oder das Salz heftig glüht. Im ersten Fall erhält man das

Metall als ein dunkles Pulver, im letzteren als eine weiße, silberglänzende, ungeflossene Masse, woraus das rückständige salzsaure Natron mit Wasser ausgezogen werden muß.

Das Rhodium hat man in der Hitze unserer Oefen bisher nicht schmelzen können. Mit Borax geglüht, sintert es zusammen und wird silberweiß. Sein specifisches Gewicht scheint nicht 11,0 zu übersteigen. Dieses Metall hat, so wie das vorhergehende, eine so geringe Verwandtschaft zu den Säuren, daß es für sich allein weder von Salpetersäure, noch von Königswasser aufgelöst werden kann. Aber wenn es mit gewissen Metallen zusammengeschmolzen wird, z. B. mit Platina, Wismuth, Kupfer, so kann es mit diesen in Königswasser aufgelöst werden. Es bleibt dagegen unaufgelöst, wenn man seine Legirungen mit Gold und Silber aufzulösen versucht. Das Rhodium hat drei Oxyde, wovon das höchste und das niedrigste Salzbasen sind, aber das mittlere sich zu den Salzbasen wie eine Säure, und zu Säuren wie ein Superoxyd verhält.

1) Rhodiumoxydul wird gebildet, wenn Rhodium als feines Pulver in offener Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches gar keinen metallischen Glanz hat, auch dann nicht, wenn es mit dem Polierstahl gerieben wird. Erhöht man die Temperatur bis zur völligen Rothglühhitze, so wird das Metall reducirt und nimmt seinen metallischen Glanz wieder an; erniedrigt man die Temperatur, so oxydirt es sich aufs Neue. Mit Zucker oder ein wenig Oel gemengt, wird es beim angehenden Glühen mit einem gelinden Zerknistern reducirt. Auf diese Art bereitet, ist es in Säuren unauflöslich. Es besteht aus 100 Th. Rhodium und 6,71 Th. Sauerstoff, und enthält also 6,288 pC. Sauerstoff.

2) Das mittlere Oxyd erhält man, wenn pulverförmiges Rhodium in einem offenen Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird. Ein geringer Zusatz von Salpeter beschleunigt die Oxydation bedeutend. Wenn die Masse zu glühen

anfängt, entzündet sich das Rhodium, giebt eine schwache Verpuffung, die Masse schwillt auf und ist nach dem Erkalten dunkelbraun. Das freie Alkali wird durch Wasser ausgezogen. Es enthält kein Rhodium aufgelöst; aber es läßt ein braunes Pulver unaufgelöst, welches eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali ist. Man wäscht es mit kochendem Wasser und zieht dann das Kali mit verdünnter Salpetersäure aus, welche das Oxyd als ein flohbraunes Pulver unaufgelöst zurückläßt. In der Glühhitze wird es reducirt und giebt Wasser und Sauerstoffgas. Dieses Oxyd verbindet sich nicht allein mit Kali, sondern auch mit anderen Salzbasen. Mischt man z. B. Kalk oder Thonerde mit dem Alkali, so enthält das Oxyd, nach dem Auslaugen des Kalihydrats mit Wasser, die zugesetzte Base; ein Umstand, welcher darauf beruht, daß sich das Kali vorzugsweise mit Wasser zum auflöslichen Hydrat verbindet, da die andere, schwächere Base durch die Unauflöslichkeit der Verbindung mit dem Oxyd verbunden bleibt. Alle diese Verbindungen sind dunkelbraun. Schwefelsäure mit diesem Oxyde digerirt, entwickelt Sauerstoffgas und Salzsäure, das Superoxydul der Salzsäure oder Chlor, wobei sich das Oxydulsalz bildet. Ein Umstand, der hiebei Verwunderung erregt, ist, daß, da das Metall eine höhere Oxydationsstufe hat, die eine Salzbasis ist, das intermediäre Oxyd nicht auf eine solche Art von der Salzsäure zersetzt wird, daß sich salzsaures Oxydul und salzsaures Oxyd bilden. Das Metall nimmt in diesem Oxyd doppelt so viel Sauerstoff wie im vorhergehenden auf, und es enthält 11,76 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure ist im unauflöslichen Kalisalze $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffgehalts oder 2,94.

3) Die höchste Oxydationsstufe erhält man, wenn das Rhodium, mit überschüssigem Platina verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; von den zwei niedrigern Oxydationsstufen jedoch kann sie gar nicht hervorgebracht werden. Ich habe angeführt, wie man bei der Reinigung des Platina's,

auf dem nassen Wege, ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz von Salzsäure, Rhodiumoxyd und Natron erhält. Aus der Auflösung dieses Salzes wird das Rhodiumoxyd erhalten, wenn man es mit in geringem Ueberschuß zugesetztem, kaustischem Kali niederschlägt, wobei es als ein flockiger, rothbrauner, eisenoxydähnlicher Körper niederfällt. Dieser ist das Hydrat des Oxyds. Wird das Oxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, so enthält es Ammoniak, ist dunkeler von Farbe, und wenn man den getrockneten Niederschlag erhitzt, wird er mit Zischen zersetzt, giebt Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Rhodium. Erhitzt man das Hydrat in einem Destillationsgefäße, so giebt es Wasser und wird schwarz. Bei fortgesetztem Erhitzen trifft in der Masse des Oxyds eine schwache Feuererscheinung ein, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt Rhodiumoxydul zurück. Diese Erscheinung gleicht derjenigen, wobei das Superoxyd der Salzsäure unter Feuererscheinung in Superoxydul reducirt wird. Wenn, nach der Erklärung, die ich bei der Beschreibung des Zuletztgenannten angeführt habe, der Sauerstoff in der rückständigen Verbindung mit dem Radikal näher verbunden worden ist, als er in der zerstörten damit verbunden war, so findet man leicht die Ursache, warum keines der auf dem trockeneu Wege gebildeten Oxyde, worin der Sauerstoff und das Metall inniger verbunden sind, die höhere Oxydationsstufe hervorbringen können, worin die Verbindung weniger innig ist, welche also nur auf dem nassen Wege und unter günstigen Umständen möglich ist, zu denen hauptsächlich die Bildung von Doppelsalz zu gehören scheint. Wir haben Ursach zu vermuthen, daß das Metall hierin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden ist.

Schwefel-Rhodium kann sowohl auf dem trockenen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält,

die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiede-Esse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das salzsaure Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Ammoniak mit Schwefel erhitzt werden. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel, woraus also folgt, daß es dem intermediären Oxyd proportional ist. Wollaston bediente sich des schwefelsauren Rhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Hydrothionalkali mischt, wovon es Anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches der höchsten Oxydationsstufe proportional ist, und welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatina.

Rhodium schmilzt mit Arsenik zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und läßt das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, daß aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Queckſilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine dunkele Farbe und Unauflöslichkeit in Wasser aus. Schwefelsaures Rhodiumoxydul erhält man entweder, wenn das Oxydsalz gelinde geglüht wird, oder wenn Schwefelrhodium bei einer gelinden Hitze geröstet, oder wenn das intermediäre Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein schwarzes, in Wasser unauflösliches Pulver, woraus kaustisches Kali wenigstens einen Theil der Schwefelsäure auszieht. Salzsaures

Rhodiumoxydul wird erhalten, wenn das intermediäre Oxyd mit Salzsäure behandelt wird. Es entwickelt sich Salzsäure = Superoxydul und das Oxydulsalz bildet ein in Wasser unauflösliches, umbrafarbiges Pulver. Es wird weder vom Königswasser, noch von der Salpetersäure verändert, sie mögen in noch so concentrirtem Zustande angewandt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es in einem geringen Grade mit schwacher Rosenfarbe aufgelöst, aber es wird von kaustischem Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch kaustisches Kali wird es nicht zersetzt. In der Weißglühhitze wird es zerlegt und giebt 77,25 pC. silberglänzendes, metallisches Rhodium.

Die Oxydsalze werden gebildet, wenn die höchste Oxydationsstufe von Säuren aufgelöst wird. Sie werden nicht von kohlensaurem Alkali gefällt, auch nicht von salzsaurem Kali oder Natron, oder von der Blutlauge. Salzsaures Zinnoxydul giebt diesen Salzen eine dunklere Farbe und schlägt das Oxyd nach einer Weile nieder. Das Oxyd ist in Säuren wieder auflöslich. Alle nachfolgende Metalle, Palladium und Silber ausgenommen, schlagen Rhodium daraus nieder. Schwefelsaures Rhodiumoxyd erhält man, wenn Schwefelrhodium, auf dem nassen Wege bereitet, in concentrirter, rauchender Salpetersäure aufgelöst wird; man bekommt dabei eine gelbbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und das erstere ist eine Auflösung davon in Salpetersäure. Gießt man die Säure ab, so wird das braune Pulver in Wasser aufgelöst. Die Auflösung trocknet zum braunen Syrup ein, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man, das Wasser durch Hitze zu verjagen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und läßt eine sehr aufgeschwollene, poröse Masse zurück. Gießt man Wasser darauf, so sieht es aus, als wäre es darin unauflöslich; aber es löst sich darin allmählig auf, gerade wie gebrannter Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stun-

den an zu zerfließen, und wird auf diese Art eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen wird. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, ins Gelbe übergehend, und ich habe zu finden geglaubt, daß, nachdem man es einige Zeit aufbewahrt hatte, es noch röther geworden war. Salpetersaures Rhodiumoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd bis zur Sättigung in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet ein dunkelrothes, zerfließendes Salz. Salzsaures Rhodiumoxyd wird auf dieselbe Art bereitet, und verhält sich eben so. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, erhält es sich lange unverändert, aber es giebt endlich Sauerstoffgas, wasserhaltige Salzsäure und salzsaures Rhodiumoxydul, welches erst beim Glühen zerlegt wird. Salzsaures Rhodiumoxyd ist in Alkohol auflöslich. Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, dunkelrothes Salz. Man erhält es am besten, wenn man das Gemenge von salzsaurem Platinoxyd mit salzsaurem Rhodiumoxyd, statt es mit Kochsalz und Alkohol zu zersetzen, mit salzsaurem Kali so lange versetzt, als noch etwas niederfällt, dann setzt man es noch im Ueberschuß zu und überläßt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Das Platinasalz wird niedergeschlagen und das Rhodiumsalz schießt in vierseitigen, rechtwinkligen Prismen mit vierseitig zugespitzten Enden an. Die Seitenkanten sind abgestumpft, und diese Abstumpfungsfläche macht mit der Seitenfläche des Prisma einen Winkel von ungefähr 120°. Salpetersäure, Natron und Rhodiumoxyd krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, ist in Wasser leicht auflöslich, aber läßt sich nicht in Alkohol auflösen. Salzsäure, Natron und Rhodiumoxyd schießt in Krystallen von einer schönen, dunkelrothen Farbe an, die, da das Rhodium in dieser Verbindung bei

seiner Bereitung aus dem Platinasande sich zuerst zeigt, die erste Veranlassung zu seinem Namen von ῥοδη, Rose, gab. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser und wird bei starker Rothglühhitze zersetzt, wobei reducirtes Metall und salzsaures Natron zurückbleibt. In der Luft verwittert es allmählig zu einem dunkelrothen Pulver. Ich habe dieses Salz durch eine Zusammenmischung von salzsaurem Rhodiumoxyd mit salzsaurem Natron nicht hervorbringen können. Die Farbe der Flüssigkeit wird nicht davon verändert, und als ich das Gemenge abdampfte, krystallisirte das Kochsalz für sich, und das Rhodiumsalz trocknete zwischen den Cuben ein; es sind also eigene Umstände nöthig, unter denen sie sich nur verbinden können. Essigsäure, Natron und Rhodiumoxyd, geben ein rothes, in Wasser leicht auflösliches, aber in Alkohol unauflösliches Doppelsalz. Salzsäure, Ammoniak und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, schmutziggelbes Salz, welches in einem Ueberschuß von Säure mit rubinenrother Farbe aufgelöst wird. Beim Abdampfen schießen rubinenrothe, sechsseitige Blätter an. Vom Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es giebt geglüht 28 bis 29 pC. Rhodium. Durch kaustisches Kali wird es mit Entwickelung von Ammoniak aufgelöst.

4. Palladium.

Das Palladium findet sich hauptsächlich im Platinasande, welcher es in gediegenem Zustande enthält, doch hat man es auch in einem anderen mit Platina mechanisch gemengten Erze aus Brasilien gefunden. Palladium bildet darin größere und kleinere metallische Schuppen von einer strahligen Textur, worin die Strahlen von der einen Seite der Schuppe divergiren.

Das Palladium wurde im Jahr 1803 von Wollaston entdeckt, welcher, ohne seinen Namen zu erkennen zu geben, eine gewisse Quantität dem Mineralienhändler Forster in London zum Verkauf übergab. Man machte hin und wieder

Muthmaßungen über die Natur dieses Körpers, und wovon es sich herleitete, und man schien ziemlich allgemein anzunehmen, daß dieses neue Metall eigentlich ein Produkt der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sey, Platina mit Hülfe des Queckſilbers zu bearbeiten. Chenewix erklärte dann, daß er durch Kunst Palladium dargestellt habe, als er Auflösungen von Queckſilber und Platina mischte, sie mit schwefelsaurem Eisenoxydul fällte und das Gemisch schmolz; aber seine Methode gelang keinem anderen, und es ist endlich in diesen letzteren Jahren bekannt geworden, daß er zur Schmelzung der Niederschläge Kohlenpulver und Borax anwandte, und daß das, was er eigentlich als Palladium ansah, nichts anderes als eine Verbindung von Platina mit Silicium und Boron war. Endlich gab Wollaston folgende Methode zur Darstellung dieses bis zu der Zeit problematischen Metalls an: Man löst Platinasand in Königswasser auf, dampft die Auflösung bis zum Verjagen der freien Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und setzt dann eine Auflösung von Cyan-Queckſilber (blausaurem Queckſilberoxyd) so lange hinzu, als noch etwas niedergeschlagen wird. Es geschieht bisweilen, daß anfangs kein Niederschlag statt findet, aber dieser erfolgt dann nach einer Weile. Das Palladium wird allein niedergeschlagen, weil keines der übrigen Metalle das Queckſilbersalz zersetzt. Der Niederschlag ist hellgelb, und giebt bei einer starken Glühhitze reines metallisches Palladium. Man erhält aus dem Platinasande ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Palladium. Vauquelin hat eine andere Methode, das Palladium darzustellen, angegeben, welche gewiß weniger leicht ist. Das bei der Extraction des Platina's mit Zink niedergeschlagene Metallgemenge (Siehe Seite 271.) wird erst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure gewaschen, in Königswasser aufgelöst, die Auflösung durch Abdampfung neutralisirt und mit Salmiak niedergeschlagen, welcher das Platina abscheidet, und wovon noch mehr beim Abdampfen bis zur Trockne abgeschie-

den wird. Die Masse wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, die zwei ammoniakalische Doppelsalze, das eine von Rhodium und das andere von Palladium, auflöst. Ersteres wird durch Neutralisirung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen (weil die neutrale Verbindung, so wie wir es gesehen haben, schwerauflöslich ist), welches so lange zugesetzt wird, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht, Palladium bleibt dann zurück, doch gewiß weniger rein als das, was man nach der vorher angeführten Methode dargestellt hat.

Dieses Metall ist dem Ansehn nach dem Platina völlig ähnlich. Es ist sehr geschmeidig, und sein eigenthümliches Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 11,3, und nachdem es gewalzt ist 11,8. Es schmilzt äußerst schwer und ist dabei feuerfest. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weißglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es auf der Oberfläche mit bläulicher Farbe an und wird suboxydirt, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen; aber es giebt jedoch diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrichte Säure verwandelt, und man sieht kein Salpetergas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrichte Säure zersetzt wird. Es wird leicht von Königswasser aufgelöst.

Das Palladiumoxyd erhält man, wenn eine Auflösung von Palladium in Salpetersäure zur Trockne abgedampft und bei einer Wärme, die nahe bis zum Glühen geht, erhitzt wird, bis die Säure verjagt ist. Man erhält es dann in schwarzen glänzenden Stücken, die ein schwarzes Pulver geben. Es wird in diesem Zustande langsam von Säuren aufgelöst

und muß gekocht werden, um von Salzsäure völlig aufgenommen werden zu können. Es entwickelt sich dabei kein Salzsäure-Superoxydul. Wird das Oxyd aus der Auflösung in Salpetersäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein rothgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxyds ist. Es soll zum Theil in den kaustischen Alkalien auflöslich seyn, und Ammoniak soll es mit blaugrüner Farbe auflösen, das übrigens schon vom Metall eine schwache blaue Farbe erhalten soll. Das Oxyd besteht aus 12,44 Th. Sauerstoff und 87,56 Th. Metall, oder 100 Th. Palladium nehmen 14,207 Th. Sauerstoff auf.

Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweissen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure zu seyn scheint, und welches in Salzsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abgeschieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. 100 Th. Palladium nehmen 28,58 Th. Schwefel auf, und das Schwefelpalladium besteht aus 22,23 Th. Schwefel und 77,77 Th. Metall.

Phosphor giebt mit Palladium eine leichtflüssige Verbindung. Mit Kohlenstoff scheint es sich nicht verbinden zu lassen; zum Cyan hat es aber eine ausgezeichnete Verwandtschaft, und es nimmt sogar vom Queckſilber diesen Stoff auf. Wenn in Wasser aufgelöstes Cyanqueckſilber mit der Auflösung eines Palladiumsalzes gemischt wird, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen diese Farbe

behält. Bei der Destillation giebt es Cyan. Mit gewöhnlichem Blutlaugensalze erhält man einen olivengrünen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Cyaneisen und Cyanpalladium zu seyn scheint. Thomson führt an, daß das Cyanpalladium, aus dem salpetersauren Salze niedergeschlagen, mit einer Art von gelinder Explosion zerstört wird, wenn man es bis zur Glühhitze erhitzt; ein Umstand, welcher voraussetzt, daß es Salpetersäure enthält. Mit Arsenik, Eisen, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platina und Gold, läßt es sich zusammenschmelzen. Mit Queckſilber giebt es kein flüssiges Amalgama; aber wenn Palladium von Queckſilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 46,74 Th. Queckſilber und 53,26 Th. Palladium besteht, und woraus das Queckſilber nur durch eine lange fortgesetzte Weißglühhitze verjagt werden kann.

Die Salze des Palladiumoxyds sind noch unbekannt. Man weiß, daß sie gemeiniglich eine braunrothe Farbe besitzen, die mit der einer stark gesättigten Auflösung von Platina Aehnlichkeit hat. Alkalien und Erden schlagen daraus ein orangegelbes Pulver nieder, welches ein basisches Salz zu seyn scheint, und überschüssig zugesetztes Ammoniak nimmt eine grünblaue Farbe an. Mit Ausnahme von Silber, schlagen alle die hernach zu beschreibenden Metalle Palladium als Metall aus seinen Salzen nieder. Salzsaures Zinnoxydul, in kleiner Quantität zugesetzt, färbt eine Auflösung von Palladium smaragdgrün; in größerer Menge beigemischt, wird ein tief orangegelbes Pulver niedergeschlagen. Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt Palladium als Metall nieder. Eine Infusion von Gallâpfeln schlägt diese Salze nicht nieder, wenn nicht Ammoniak zugesetzt wird, welches einen grünlichen Niederschlag verursacht. Salzsaures Palladiumoxyd giebt nach dem Abdampfen ein dunkelrothes Salz; erhitzt giebt es flüssige Salzsäure und wird basisch, es wird dann reducirt, ohne in ein Oxydulsalz

verwandelt werden zu können, wie es mit den Salzen von Gold, Kupfer und Platina geschicht.

Neutrale Salze von Phosphorsäure, Flußspathsäure, Arsenikſäure, Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure, geben mit Auflösungen von Palladium hellgelbe Niederschläge.

Das Palladiumoxyd hat große Neigung, mit verschiedenen Basen Doppelsalze zu bilden. Salzsaures Kali schlägt eine Auflösung von Palladium nicht nieder, und man erhält ein Doppelsalz von Salzsäure, Kali und Palladiumoxyd, wenn Palladium in einer Mischung von 5 Th. Salzsäure, 5 Th. Wasser und 1 Th. Salpeter aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und giebt, beim Abdampfen, braune Krystalle, die vierseitige Prismen bilden. Läßt man das Licht in einer Richtung, die perpendiculär auf der Axe dieser Krystalle ist, durchfallen, so sehen sie grau aus; läßt man es dagegen in der Richtung, die mit der Axe parallel ist, durchfallen, so sehen sie roth aus. Diese Farbe ist jedoch so intensiv, daß man sie nur an dünnen Splittern sehen kann. Das Salz wird nicht in Alkohol aufgelöst. Salzsäure, Natron und Palladiumoxyd, geben ein rothes in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Salzsäure, Ammoniak und Palladiumoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Salz, welches an Farbe und Form dem Kalisalze ähnelt.

5. Silber. (Argentum.)

Das Silber kommt als Metall theils ziemlich rein und krystallisirt, oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimon, Arsenik oder Queckſilber, aber am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, oder mit anderen Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimon, gemischt; bisweilen auch als salzsaures Silberoxyd vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen, nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwe-

felblei, Bleiglanz, welches etwas eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf den Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleierz zu erhalten, wird die Bergart zerpocht, und das leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwereren Bleierz abgespühlt. Dieses wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so daß der Schwefel wegbrennt, die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, Treibheerd genannt, welcher die Form einer großen, flachen Schüssel hat, geschmolzen. Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht. Nachdem das Metall in glühenden Fluß gekommen ist, läßt man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyd, die zwei bis dreimal abgezogen wird; nachher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abfließen läßt; diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Blei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muß jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Test genannt, umgeschmolzen werden. Dieser Ofen ist in einen eisernen Ring von wohl ausgelaugter Laubholzasche geschlagen, und ähnelt einer großen Schüssel mit einem dicken Boden und einer

sehr geringen Vertiefung. Die Masse wird hier in einer strengeren Hitze gehalten, weil das weniger bleihaltige Silber schwerflüssiger ist, und alle sich bildende Bleiglätte jetzt vom Test absorbirt wird. Am Ende erhält sie an der Oberfläche die Farbe des Regenbogens und wird darauf mit einem mal klar und spiegelglänzend. Man nennt dieses das Blicken des Silbers, und es zeigt an, daß jetzt alles Blei verbrannt, und das Silber allein übrig ist.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, bedient man sich eines anderen Prozesses zu seiner Darstellung, nämlich der Amalgamation. Diese ist theils in Amerika, theils in Freyberg in Sachsen im Gebrauch, um das Silber aus Erzen zu ziehen, die Arsenik, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, aber wenig oder gar kein Blei enthalten. Man untersucht den Silbergehalt des Erzes, und mischt dann die Erze von verschiedenem Gehalte so zusammen, daß das Ganze einen Gehalt von $7\frac{1}{2}$ bis 8 Loth Silber auf den Centner erhält. (In anderen Proportionen läßt sich das Silber nicht völlig ausscheiden.) Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so muß man ihn zusetzen; das Ganze wird zu einem feinen Pulver zerpocht und darauf mit 8 bis 9 pC. Kochsalz gemischt. Dieses Gemenge wird unter Umrührung in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Salzsäure sich theils mit dem Silber zu salzsaurem Silber verbindet, und theils in Verbindung mit dem Eisen und dem Schwefel entweicht. Nach beendigter Röstung wird die zusammengebackene Masse auf einer Mühle zum feinen Mehl gemahlen, dieß wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Queckſilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man läßt eine Art von Umrührer in ihnen umhertreiben. Während des Umschüttelns wird das salzsaure Silber vom Eisen reducirt, und das abgeschiedene Silber vom Queckſilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge,

Amalgam genannt, bildet. So lange die Zersetzung fortwährt, merkt man, daß im Sommer der Inhalt der Tonnen um einige Grade wärmer ist, als die umgebende Luft. Das Queckſilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch dünnes Fell gepreßt, worin eine feste Verbindung von Silber und Queckſilber zurückbleibt. Diese wird in eigenen Anstalten, per descensum, destillirt, wobei das Queckſilber in Wasser aufgefangen wird, und das Silber als ein porôser Kuchen zurückbleibt. Diese Operation, die verwickelt zu seyn scheint, ist jedoch sehr einfach, und ist in Sachsen zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, daß nicht ein halbes pC. Queckſilber dabei verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Man nennt das im Großen auf diese Art gewonnene Silber bergfein, und es ist ziemlich rein, obgleich es doch nicht chemisch rein genannt werden kann. Man kann es in solchem Zustande auf folgende Art erhalten: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei salzsaures Silberoxyd nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um nun das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Potasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Potasche direkt mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so kommt das Gemenge während der Zersetzung in Gährung, und man verliert dadurch viel

Silber, daß es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdieß kann auch die geschmolzene Potasche leicht über den Rand des Tiegels steigen.

Reines Silber hat von allen Metallen die weißeste Farbe, und nimmt die schönste Politur an. Es ist nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drathe von 400 Fuß Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser, trägt, nach von Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe es bricht. Das Silber schmilzt bei einer noch niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 540°. Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es ins Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, daß polirtes Silber gar nicht im Brennpunkt bei einer Temperatur schmilzt, die das Platina in Fluß bringt, weil die glatte Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflektirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche des Silbers, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spritzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt, aber neulich hat Lucas gezeigt, daß es davon herrührt, daß das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Daß es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, daß 1) wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer gläsernen Glocke, die auch mit Wasser gefüllt ist, in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist, und 2) wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 pC. Kupfer ist schon hinreichend, das Silber von der Aufnahme des Sauerstoffs und folglich vom Spritzen abzuhalten.

Wenn man das Silber langsam kalt werden läßt, so erhält man dann und wann größere Krystalle davon, welche entweder 4seitige Pyramiden, oder regelmäßige Octaëder sind. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfel mit abgestumpften Kanten. Das eigenthümliche Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, und wird, für sich, bei keiner Temperatur weder von der Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen zur Oxydation gebracht werden, z. B. wenn man mit einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt, wobei es, nach Vauquelins Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarbig und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, daß er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äußern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Salzsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit salzsaurem Silberoxyd bedeckt. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platinatiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden,

von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden. Vom Silber kennen wir bis jetzt nur zwei Oxydationsstufen, Oxyd und Superoxyd *).

a) Das Oxyd erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thenard's und Gay Lussac's Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Stellt man dieses Oxyd ins Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sey. Es ist unbekannt, ob das Silberoxyd von kaustischen, feuerfesten Alkalien aufgelöst wird. Mit kaustischem Ammoniak verbindet es sich zu einem, wegen seiner heftig explodirenden

*) Faraday giebt an, daß das Silber eine noch niedrigere Oxydationsstufe haben soll, als die, welche in den Silbersalzen die Basis bildet. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verflogen ist, das Oxyd bleibt alsdann als ein schwarzes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickstoffgas entwickeln. Dieses Oxyd soll 2/3 so viel Sauerstoff als das gewöhnliche enthalten. Da Faraday angiebt, daß salzsaure Salze aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches salzsaures Silber niederschlagen, und da man im Allgemeinen gefunden hat, daß die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann. Thenard glaubte bei seinen Versuchen über das Superoxyd des Wasserstoffs gefunden zu haben, daß sowohl Silberoxyd, als salpetersaures Silberoxyd, durch Behandlung mit einem sehr verdünnten Wasserstoff-Superoxyd, in ein niedrigeres Silberoxyd, als in das gewöhnliche, verwandelt wird; aber er hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Eigenschaft, sehr gefährlichen Körper, Knallsilber genannt. Es wurde im Jahr 1788 von Bertholle t entdeckt. Man erhält dieses Präparat, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Kalkwasser niedergeschlagen, und das Oxyd auf ein Filtrum gebracht wird; man wäscht es sodann aus, und legt es auf Löschpapier, damit dieses so viel als möglich das Wasser einziehe. Das noch nasse Oxyd wird darauf mit kaustischem Ammoniak übergossen, womit man es einige Stunden in Berührung läßt. Man gießt darauf die Flüssigkeit ab und legt das schwarze Pulver sehr vorsichtig in sehr kleinen Quantitäten auf Löschpapier. Dieses schwarze Pulver ist das Knallsilber. Drückt man es mit einem harten Körper, während es noch naß ist, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und wenn es trocken ist, braucht man zuweilen es nur mit einem Federkiel zu berühren. Ich muß jüngere Leser darauf aufmerksam machen, deren Neugierde von den ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereizt werden könnte, daß es auch in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker gefährlich gewesen ist und Unglück verursacht hat. Man würde das Leben wagen, wenn man versuchte, es in eine Glasflasche hineinzubringen. Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung davon im kaustischen Ammoniak. Es wird bei dem Abdampfen etwas davon zersetzt. Silber wird reducirt, und es entwickelt sich Stickstoffgas, und während daß das Ammoniak verfliegt, schießen kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle an, die, wenn sie in der Flüssigkeit selbst mit einem harten Körper berührt werden, explodiren, das Gefäß in Stücken schlagen, und die Flüssigkeit umherwerfen. Die Ursache dieser Explosion ist leicht einzusehen. Das Ammoniak reducirt das Oxyd und bringt in einem Augenblick Wasser und Stickstoffgas hervor; aber es ist dabei sonderbar genug, daß so kleine Ursachen die Verwandtschaften zu heben im Stande sind, die dem Knallsilber seine Existenz gaben. Man kann sich jedoch vorstellen, daß diese Verwandtschaften so nahe gleich

sind, daß der geringste Umstand der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff des Silberoxyds das Uebergewicht giebt. So lange das Knallsilber noch in aufgelöster Form da ist, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne zu explodiren; aber hat es einmal feste Form angenommen, so ist ein ganz gelinder Stoß hinreichend, um es zu zerstören. — Nach Bucholz's Versuchen wird das Silberoxyd in sehr kleiner Quantität in Barytwasser aufgelöst. Im Schmelzen wird das Silberoxyd in Glasflüssen aufgelöst, welche davon eine gelbe Farbe annehmen. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art eine gelbe Emaille: 3 Theile Bleiglas und 1 Theil zum groben Pulver zerriebenes Flintglas, werden mit einer Auflösung von $\frac{1}{5}$ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, worauf das Gemenge unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt wird. Die trockene Masse wird geschmolzen ausgegossen. Zum feinen Pulver gerieben, wird es darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt. Das Silberoxyd besteht aus 93,11 Th. Silber und 6,89 Th. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,3986 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Superoxyd wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladet wird. Es schießt, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallischglänzenden Kryſtallnadeln an, die sich kreutzweise abschneiden. Nach von Grotthuß soll es Tetraëder bilden. Mit Salzsäure behandelt, giebt es salzsaures Silberoxyd und oxydirtsalzsaures Gas; und von Grotthuß giebt an, daß es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so vieler Heftigkeit entwickelt, daß die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zum Schaum wird. Mit Phosphor gemischt,

mischt, verpufft es durch einen Hammerschlag. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber.

Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zur bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, daß sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, zuweilen in Krystallen, zuweilen in Dendriten oder Stücken. Sie ist so weich, daß der König August in Pohlen aus einigen Stücken Schwefelsilber Medaillen schlagen ließ, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr große Verwandtschaft, so daß es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durchs Aufbrausen. Die am meisten ökonomische Methode, das Silber zu reduciren, ist, die Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht, daß die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkelen, gelblichen Farbe, die endlich immer schwärzer wird, an. Dieser Anlauf ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welches durch die Ausdünstungen von Menschen und Thieren erzeugt wird; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen gebrannt werden, so wie in England, oder wenn man eingelaugte Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Ruß und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischem Chamäleon (Salpeter, welcher im Verbrennen mit Manganoxyd zersetzt worden ist). Schwefelsilber wird noch erhalten, wenn Silbersalze durch Schwefelwas-

ferstoffgas niedergeschlagen werden, oder wenn Silber im Schmelzen von Schwefelalkali aufgelöst und das Schwefelalkali darauf mit Wasser ausgezogen wird. 100 Th. Silber nehmen 14,883 Th. Schwefel auf, oder 100 Th. Schwefelsilber bestehen aus 87,05 Th. Silber und 12,95 Th. Schwefel. Schwefelsilber verbindet sich leicht mit Schwefelantimon. Diese Verbindung, Rothgültigerz genannt, kommt in der Natur krystallisirt vor. Sie hat eine schöne, rothe Farbe und ist nicht selten durchsichtig. Das Silber und das Antimon sind darin mit einer gleichen Quantität Schwefel verbunden. Man glaubte lange, daß die Verbindung Antimonoxyd enthalte, aber von Bonsdorff hat gezeigt, daß es keine Spur von Sauerstoff enthält.

Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weiß, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und läßt sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr leicht mit einer Quantität Kohlenstoff, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden wird. Man hat angegeben, daß es in der elektrischen Säule auch mit Wasserstoff verbunden werden kann, aber dieses erfordert Bestätigung.

Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt. Stromeyer hat gezeigt, daß es, ebenso wie Eisen, mit Silicium zusammengeschmolzen werden kann. Mit Arsenik verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon sogar im strengsten Feuer. Die Verbindung ist unschmelzbar. Diese Verbindung kommt in der Natur vor, obgleich sie sehr selten ist; von den Mineralogen wird sie Arsenikſilber genannt. Mit Wolf-

ram verbindet es sich beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujars Versuchen. Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden und können durch Coupellirung von einander getrennt werden. Silber und Antimon geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während daß Antimon zum weißen Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als ein Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird da Antimonsilber genannt. Silber und Zink geben eine spröde Metallmasse. Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspäne mit salzsaurem Queckfilberoxyd zu destilliren. Das Silber verbindet sich nicht mit Kobalt. Schmilzt man beide zusammen, so findet man sie nach dem Erkalten von einander getrennt. Das Silber enthält jedoch ein wenig Kobalt, das es spröde macht, und das Kobalt enthält ein wenig Silber, wovon es eine hellere Farbe hat. Silber und Eisen schmelzen leicht zusammen, und sie können nicht durch Abtreibung mit Blei abgeschieden werden, sondern sie müssen entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter getrennt werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemenge mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde. Das Silber wird leicht mit Wismuth zur spröden Metallmasse verbunden, die durch Abtreiben wieder zersetzt wird, ebenso wie die Verbindung des Silbers mit Blei. Silber und Blei schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemenge ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, so wie ich es schon erwähnt habe und weiter unten anführen werde. Nickel und Silber schmelzen leicht zusammen; die Verbindung ist geschmeidig. Silber verbindet sich auf mehrerlei Weise mit dem

Queckſilber. Man erhält es am leichteſten durch Schmelzung von Silberblättern in Queckſilber; dieſes Amalgama kryſtalliſirt leicht beim Erkalten. Man bedient ſich deſſelben zur Verſilberung, auf gleiche Weiſe, wie ich es bei der Vergoldung mit Goldamalgama erwähnt habe.

Silber und Kupfer verbinden ſich ſehr leicht und machen unſer gewöhnliches Arbeitsſilber aus. Man verſetzt das Silber darin deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und ſich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geſchmeidigkeit zu verlieren. Durch einen größeren Zuſatz von Kupfer wird das Silber röthlich und das Arbeitsſilber hat gemeiniglich eine weniger weiße Farbe, als das reine. Um die Quantität von Silber in den vorkommenden verſchiedenen Legirungen von Silber mit einiger Leichtigkeit beſtimmen zu können, bezeichnet man, wie viel reines Silber ſich in einer Münz-Mark Werkſilber befindet. Eine Mark Münzgewicht hat 16 Loth, und jedes dieſer Lothe wird in 18 Grän getheilt, die 274 Aß in Victualiengewicht gleich kommen; 1 Loth Münzgewicht iſt alſo etwas weniger als 1 Loth Victualiengewicht, welches 276½ Aß enthält. Wenn auf 16 Loth Arbeitsſilber 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer ſich befinden, nennt man dieſes Silber 14löthig; enthält es nur 12 vom erſteren, ſo heißt es 12löthig u. ſ. w. Der ſchwediſche Species-Reichsthaler hält 14 Loth und 1 Grän feines Silber aufs Pfund, und er wiegt $2\frac{2}{3}$ Loth Münzgewicht, oder etwas weniger als $2\frac{2}{11}$ Loth Victualiengewicht. Da man bei der Ausmünzung im Großen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzſtücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, ſo wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder wie man ſagt, Schrot und Korn, etwas größer oder geringer, als die Vorſchrift ſeyn kann, welches doch niemals ſo bedeutend werden darf, daß nicht die Münze in einem größeren Poſten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu

Hausgeräthen bearbeitete Silber muß, nach den Verordnungen, 13 Loth 4½ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von 2¼ Grän. Um die Goldschmiede zu hindern, den Käufer durch einen zu großen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controllwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinem Silbergehalt geprüft, und wenn es nachher richtig gefunden, mit dem Stempel des Controll-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controllirtes Silber. Findet es sich, daß das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubniß, es mit dem Stempel zu versehen, aber dieses geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diese ist so eingerichtet, daß der Goldschmied dabei am meisten leidet; denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen großen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, daß die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controlliren zerschlagen und die Stücke werden dem Goldschmied wieder zugestellt. Die Controllirung geschieht auf die Art, daß ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolierten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber zurückläßt; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit fordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Coupelliren, Abtreiben auf der Kapelle, und sie gründet sich darauf, daß das Oxyd des Blei's mit dem des Kupfers eine schmelzbare Masse bildet, die vom Metall selbst abfließt und in die Poren der Kapelle, auf welcher man die Metallmischung verbrennt, eindringt.

Die Kapelle wird entweder von wohl ausgelaugter Bir-

kenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einer Mischung von beiden. Sie wird auf die Art gemacht, daß eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Kapelle betragen soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt wird, welche nachher mit einem Stück Stahl, dessen Bodenfläche polirt ist, und beinahe dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stahl wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestoßen, und man muß alle Asche auf einmal einlegen, denn sonst theilt sich die Kapelle in Schichten, wenn man sie erhitzt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch geglüht. Ein Theil vom Gewicht der Kapellenmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Glas ein, wornach man also die Größe der Kapelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muß eine weit größere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber fordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit $\frac{1}{3}$ Silber 20 Th. Blei, und mit $\frac{1}{15}$ Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, daß das Blei, dessen man sich hiezu bedient, ganz silberfrei seyn muß; oder wenn es Silber enthält, so muß dieser Gehalt aufs Genaueste bestimmt seyn, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probiernadeln und des Probiersteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16- bis 1 löthiges Silber; dieser ist, so wie ich es vorher beim Golde angeführt habe, eine feine, schwarze Trappart, die man eben geschliffen hat, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen

mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so daß man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probiernadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schließt dann von dem Striche der Probiernadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Das Silber wird darauf mit einem polierten Hammer auf einem polierten Amboß zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech wird in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein wenig dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird.

Die Operation wird in einem eigenen Ofen gemacht, dessen Muffel einem Backofen der Form nach ähnlich ist. Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Kapellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf dem halben Boden weißglüht, ist sie fürs Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Kapelle ein, welche allmählig tiefer und tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in den Muffelmund eine vorher geglühete Kohle. Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder, wie man sagt, treibt, legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf die innere Kante der Kapelle, und mit der Vorsicht, daß die glatte Oberfläche der Kapelle nicht davon berieben oder beschädigt wird. Man vermindert dann die Hitze dadurch, daß die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich abtreibe, wobei ein kleiner Rauch vom Blei in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei bei einem gleichmäßigen

Treiben, welches dieses jetzt beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indeß auf einer anderen Seite, daß die Temperatur nicht so niedrig wird, daß das Bleiglas nicht mehr fließt. Je mehr Blei verbrannt ist, je schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in den Mund der Muffel hinein, bis das Silber geblickt hat, das heißt, bis daß, wenn alles Blei verbrannt ist, das Silber mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man läßt es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Kapelle eingesogen werden kann, und kühlt darauf das Silber langsam ab, welches dadurch geschieht, daß die Kapelle allmählig hervorgerückt wird; und sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heiß wie es ist, vom Glase des Bodens der Kapelle ab. Je größer das Korn ist, je mehr Vorsicht muß man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt es. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen brennbaren Metallen. Goldschmiede verrichten im Großen diesen Prozeß, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers bei den Silberwerken macht.

Man hat außerdem mehrere Methoden, das Silber vom Kupfer zu reinigen: a) Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Großen bedient, und die darin besteht, daß man silberhaltiges Kupfer mit 2½ Th. Blei schmilzt, worauf diese geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgegossen wird. Diese werden darauf in einen eigenen Ofen gelegt, wo die Hitze hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer zu schmelzen. Das Blei und das Silber fließen dann aus und lassen das Kupfer ein

wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt. b) Durch Auflösung in Salpetersäure, oder am besten in kochender, concentrirter Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt worden ist; das Silber wird aus der Auflösung mit Kupfer gefällt. Das Silber wird dann in dunklen Metallschuppen gefällt, die gut ausgewaschen, mit einem Gemenge von Salpeter und Borax zusammengerieben, und zuletzt in einem Tiegel zusammen geschmolzen werden. Der Salpeter verbrennt das Kupfer, welches bei der Fällung dem Silber gefolgt ist, und der Regulus wird rein. Diese Methode hat vor den übrigen den Vorzug, daß die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zur Krystallisation eingekocht, eine Quantität Kupfervitriol giebt, welche die Arbeit bezahlt. c) Durch Auflösung und Niederschlagen mit Kochsalz, auf die oben angeführte Weise; und d) durch Auflösung und Niederschlagung des Kupferoxyds mit kohlensaurem Alkali; wobei man jedoch so genau den Punkt des Niederschlagens nicht treffen kann, daß nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder. Silbernen Geschirren giebt man eine weißere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weißkochen nennt, und welche so geschieht, daß man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird, und das Silber an der äußersten Oberfläche rein zurückbleibt.

Silbersalze.

Diese zeichnen sich dadurch aus, daß sie nicht gefärbt sind, und einen äußerst unangenehmen, metallischen Geschmack haben. Sie geben, mit Salzsäure gemischt, einen weißen Niederschlag, welcher sich im Tageslicht schwärzt, und vor dem

Löthrohr auf Kohle zu Silber reducirt wird; sie werden von allen hierauf folgenden Metallen zersetzt, indem das Silber metallisch ausgeschieden wird. Sie werden alle mehr oder weniger leicht vom kaustischen Ammoniak aufgelöst. Salze von Zinnoxydul und von Eisenoxydul, schlagen auch das Silber in metallischer Form nieder, und bei den Eisenoxydulsalzen trifft der merkwürdige Umstand ein, daß, wenn die Oxydsalze im Kochen von Silber zu Oxydulsalzen reducirt werden, die Oxydulsalze dagegen das Silberoxyd bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, und sich auf Kosten desselben in Oxydsalze verwandeln. So z. B. wird Silber durch Kochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, welches davon eine grüne Farbe annimmt; aber beim Erkalten schlägt sich das Silber wieder in metallischer Form nieder, und die Auflösung nimmt in demselben Verhältniß ihre rothe Farbe wieder an. Die meisten Silbersalze werden vom Sonnenlicht schwarz gefärbt, behalten jedoch im Dunkeln ihre weiße Farbe.

Schwefelsaures Silberoxyd erhält man, wenn Silber in gleichen Theilen kochender Schwefelsäure aufgelöst wird. Es entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und man erhält endlich eine weiße Salzmasse, die bei einer gelinde erhöheten Temperatur schmilzt, und bei einer noch höheren zersetzt wird und reducirtes Silber zurückläßt. Schwefelsaures Silberoxyd löst sich in 88 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt größtentheils daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln. Man kann es auch erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird; aber da es in kaltem Wasser ziemlich auflöslich ist, so bleibt vieles in der Flüssigkeit zurück, und wird vom Waschwasser aufgelöst. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz durch eine Auflösung in Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Salpeter zu bereiten. Dieses Auflösungsmittel soll in dem Fall sehr ökonomisch seyn, wenn man das Silber durch Niederschla-

gen mit Kupfer oder Kochsalz reinigen will. Schwefligtsaures Silberoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure übergossen, oder als ein Silbersalz mit einem schweflichtsauren Neutralsalze, oder auch mit schweflichter Säure niedergeschlagen wird. Das Salz setzt sich in kleinen glänzenden, weißen Krystallnadeln ab, die sich nicht in der Luft, und, nach Fourcroy, auch nicht im Sonnenlicht verändern. Die unterschweflichte Säure hat, nach Herschels Versuchen, eine ausgezeichnet große Verwandtschaft zum Silberoxyd, obgleich die Verbindung nicht von langer Dauer ist, und sehr bald zersetzt wird. Wenn man einer verdünnten Auflösung von neutralem, salpetersaurem Silberoxyd, in kleinen Portionen, eine verdünnte Auflösung eines neutralen unterschweflichtsauren Salzes zumischt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken wieder aufgelöst wird. Setzt man allmählig so viel zu, daß der Niederschlag beständig wird, aber nicht so, daß sich das Silbersalz völlig zersetzt, so bekommt man eine schmutziggraue, flockige Masse, die sich unverändert erhält; und die Flüssigkeit, die unterschweflichtsaures Silberoxyd enthält, hat einen zuckersüßen Geschmack, und wird von Salzsäure oder ihren Salzen nicht niedergeschlagen. Setzt man aber einen Ueberschuß vom Fällungsmittel zu, so wird der Niederschlag zu Schwefelsilber reducirt, und das Fällungsmittel in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Sogar das neutrale unterschweflichtsaure Silberoxyd wird allmählig zerstört und ein Theil davon in schwefelsaures, ein anderer Theil in Schwefelsilber verwandelt. Schlägt man unterschweflichtsauren Baryt mit Schwefelsäure nieder, und setzt im Augenblick des Niederschlagens salzsaures Silber zu, so wird dieses aufgelöst. Die Flüssigkeit bekommt einen zuckersüßen Geschmack, und wenn man sie filtrirt und Alkohol zusetzt, so wird das unterschweflichtsaure Silberoxyd niedergeschlagen. Diese Säure hat also eine stärkere Verwandtschaft zum Silber, als irgend eine andere. Sie bildet eine Menge

sehr merkwürdiger Doppelsalze mit dem Silberoxyd und mit mehreren Basen, wovon das Weitere unten erwähnt werden soll. Salpetersaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man Silber in Salpetersäure auflöst. Die Auflösung schießt bei der Abkühlung in undurchsichtigen, tafelförmigen oder schuppigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an. Es bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch beim Erkalten größtentheils niedergeschlagen wird. Dieses Salz verändert nicht, so wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinctur, oder des damit bestrichenen Papiers. Das Salz nimmt vom Sonnenlicht eine schwarze Farbe an, schmilzt bei einer erhöheten Temperatur zu einer farbenlosen Salzmasse, die bei einer noch höheren eine schwarze Farbe annimmt. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Amboß von Eisen, und höchstens ein halbes Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knall; diesen Versuch kann man mit einer größeren Quantität nicht anstellen, weil es sonst leicht schädliche Folgen haben kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läßt endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Madame Fulham fand, daß, wenn ein Stück Seide in eine Auflösung des neutralen Salzes eingetaucht, und darauf in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gehängt wird, sich das Zeug erst braun färbt und darauf metallisch wird, je nachdem die Reduction des Silbers fortfährt; die Oberfläche hat aber ein unebenes, metallisches Ansehen, und spielt hie und da mit den Farben des Regenbogens. Auch wenn die Auflösung dieses Salzes mit Kohle gekocht, oder mit einem eingelegten Stück Kohle dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, reducirt sich, nach Rumford's Versuchen, das Silber auf der Kohle. Eine Auflösung dieses

Salzes in Wasser giebt allen thierischen Stoffen, die damit bestrichen werden, eine schwarze, oder, wenn die Auflösung sehr verdünnt war, eine braune Farbe, und diese Farbe kann nicht weggewaschen werden. Sogar dem Marmor, dem Agat und dem Jaspis, giebt es schwarze Farbe, wenn sie, damit bestrichen, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man schwärzt Haare und Bart mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Aether, womit die Haare mit der Vorsicht bestrichen werden, daß die Haut nicht davon getroffen wird, welche auch dadurch schwarz werden würde. Löst man das neutrale Salz in ein wenig mit Gummi versetztem Wasser auf, so kann man sich dieser Auflösung bedienen, um auf Leinewand und Baumwolle zu zeichnen. Man bestreicht vorher die Stelle mit einer Auflösung von Potasche, und trocknet es, damit das Zeug steif wird und eine glatte Oberfläche annimmt; dann schreibt man mit der Silberauflösung darauf und läßt das Geschriebene eine Weile am Fenster, am besten im Sonnenschein liegen. Nach einem Tage wird die Stelle mit Wasser gewaschen, und das Geschriebene hat jetzt eine schwarze Farbe, die nicht mehr ausgelöscht werden kann. Die Potasche dient theils um das Zeug steif zu machen, theils um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zeug zu verhindern. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser widersteht der Fäulniß besser, als irgend ein anderer Stoff; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniß, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein Paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Salpetersaures Silberoxyd dient als Arzneimittel, sowohl zum inneren als zum äußerlichen Gebrauch. Im ersteren Falle wendet man es im krystallisirten Zustande an, und es wird dann in den Offizinen Argentum nitratum genannt; im letzteren Falle schmilzt man es, bis es eine

schwarze Farbe annimmt, gießt die geschmolzene Masse in Formen zu Stangen, die man causticum lunare oder lapis infernalis nennt, und bedient sich derselben als ein Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse damit wegzunehmen. Es geschieht oft, daß man in den Apotheken dieses von kupferhaltigem Silber bereitet erhält; in diesem Fall giebt es eine grüne oder blaugrüne Auflösung, und plagt den Kranken sehr, ätzt aber weniger. Die Ursache dieser Ungleichheit ist, daß das Silbersalz vom nassen Flecken, den es bei der Berührung unmittelbar trifft, zersetzt wird, und auf diese Stelle seine Wirkung ausübt, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz wird dagegen von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, und reitzt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen. Salpetersaures Silberoxyd enthält kein Krystallwasser. — Salpetrichtsaures Silberoxyd mit überschüssiger Basis erhält man, wenn Silberpulver mit einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stunde, oder so lange sich etwas Silber auflöst, gekocht wird, so wie wir es in der Folge bei dem Blei sehen werden. Dieses Silbersalz giebt eine hellgelbe Auflösung, die schwer krystallisirt; abgedampft, bis ihr eigenthümliches Gewicht 2,4 ist, hat sie noch keine Neigung zur Krystallisation; aber noch mehr abgedampft, gesteht sie zu einer Salzmasse. Wird diese mit Wasser übergossen, so zersetzt sich das Salz in ein neutrales, welches aufgelöst wird, und in ein überbasisches, welches als ein gelbes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man kann das neutrale Salz auch erhalten, wenn das basische mit Salzsäure neutralisirt und das niedergeschlagene salzsaure Salz abgeschieden wird. Das salpetrichtsaure Salz wird in der Luft zu salpetersaurem oxydirt. Proust entdeckte dieses Salz und sah es als ein salpetersaures Silberoxydul an. Verschiedene der von ihm damit angestellten Versuche verdienen angeführt zu werden. Die Auflösung des basischen Salzes schlug Lackmustinktur als blaue Lackfarbe nieder, und die Auflösung wurde neutral.

Coccionelltinctur gab damit eine violette, das salpetersaure Salz dagegen eine Scharlachfarbe, und die Indigauflösung in Schwefelsäure wurde ganz farbenlos, wobei sich Silber reducirte. Kaustisches Ammoniak schlug daraus metallisches Silber nieder, und die Auflösung enthielt nachher keine salpetrichte Säure, sondern Salpetersäure, Ammoniak und Silberoxyd, letzteres im Ueberschuß von Ammoniak aufgelöst. Tröpfelt man einige Tropfen des basischen, salpetrichtsauren Salzes in kochendes Wasser, so wird das Gemenge zuerst gelb, dann roth und endlich schwarz, und die salpetrichte Säure wird auf Kosten des Oxyds zur Säure oxydirt.

Salzsaures Silberoxyd ist ein unauflösliches, weißes Pulver, welches aus allen Silbersalzen, die unterschwefligtsauren Salze ausgenommen, gefällt wird, wenn sie mit Salzsäure oder mit salzsauren Salzen behandelt werden. Es hat Anfangs ein großes Volumen, und ist käseähnlich, aber es sammelt sich in der Wärme zu einer schweren, schneeweißen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, und man kann den geringsten Gehalt von Salzsäure oder eines salzsauren Salzes in Wasser entdecken, wenn man einen Tropfen einer Auflösung von Silber in Salpetersäure eintröpfelt. Die Flüssigkeit opalisirt nach einigen Augenblicken, und wenn man sie in's Sonnenlicht stellt, so nimmt sie eine weinrothe Farbe an und setzt nach einiger Zeit ein dunkelbraunes Pulver ab. Die Empfindlichkeit von diesem Reagens für Salzsäure ist, nach Pfaff, so groß, daß Salzsäure mit $113\frac{2}{3}$ Millionen mal so viel Wasser sich deutlich zu erkennen giebt, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt wird, welches jedoch bei der Mischung von Salzsäure mit $227\frac{1}{3}$ Millionen so viel Wasser kaum merkbar wird. Salzsäure löst das salzsaure Silberoxyd auf, besonders wenn sie concentrirt ist, und je nachdem es abgedampft wird, schießt das Salz daraus wieder in octaëdrischen Krystallen an. Die Auflösung wird durch Verdünnung mit Wasser niedergeschlagen. Von kaustischem Ammoniak wird es leicht

aufgelöst, und das Salz schießt wieder daraus an, wenn das Ammoniak verdampft. Bei einer wenig erhöheten Temperatur wird es zuerst röthlich und schmilzt nachher zur klaren gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten weiß ist und an Consistenz dem Horne ähnelt; von den älteren Chemikern erhielt es deswegen den Namen Hornsilber, Luna cornea. Geglüht wird es nicht zersetzt, nicht einmal durch Zusatz von Kohle, wenn diese vorher wohl ausgeglüht worden ist; leitet man aber Wasserdämpfe über das schmelzende Salz, oder über das Gemenge mit Kohlenpulver, so erhält man Salzsäure und Sauerstoffgas, und das Silber wird reducirt. Salzsaures Silberoxyd hat in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft der übrigen Silbersalze, im Sonnenlicht geschwärzt zu werden. Scheele hat durch interessante Versuche gezeigt, daß dieses von einer vom Lichte verursachten Reduktion des Silberoxyds herrührt; denn als er eine Flasche mit einem Gemenge von Wasser und salzsaurem Silberoxyd eine Zeit, bis zum Schwarzwerden, im Sonnenscheine stehen ließ und das Wasser darauf abgoß, so schlug dieses Wasser aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd salzsaures Silberoxyd nieder, und als die schwarze Masse mit kaustischem Ammoniak übergossen wurde, ließ dieses metallisches Silber unaufgelöst zurück. Ich habe außerdem bei der Lehre vom Lichte diese interessante Erscheinung schon erwähnt. Ich muß hier nur hinzufügen, daß, wie lange man auch das salzsaure Silber dem Einfluß des Lichts aussetzen mag, die Zersetzung doch nicht über eine gewisse Grenze geht, die in einer sehr kurzen Zeit erreicht wird, welches Ritter dadurch zu erklären suchte, daß die an der Oberfläche hervorgebrachte Reduction von einer darunter statt findenden Oxydation der geschwärzten Theile begleitet wird. Man bedient sich beim Analysiren der Unauflöslichkeit des salzsauren Silbers, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen. Bei diesen Versuchen ist es am besten, es aus einer warmen Auflösung niederzuschlagen, und, wenn andere Umstände es

nicht

nicht verbieten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure ein wenig sauer zu machen, weil der Niederschlag dann leichter abgeschieden wird oder zusammenbackt, wodurch er sich leichter auswaschen läßt. In einer völlig neutralen Flüssigkeit hält sich ein Theil des Niederschlags lange aufgeschlämmt, und die Flüssigkeit sieht milchicht aus, wobei sie gewöhnlich trübe durchs Filtrum geht. Man thut wohl, wenn man sie anfangs mit Wasser wäscht, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt worden ist, weil es sonst bisweilen geschieht, daß, wenn die Salzauflösung ausgespühlt ist und das reine Wasser zugegossen wird, die Flüssigkeit mit milchichter Trübung durchgeht; eine Eigenschaft, die sehr viele sonst unauflösliche Körper zeigen. — Man wendet bisweilen salzsaures Silberoxyd an, um die Skale an den Thermometern und Barometern zu versilbern. Dieses wird so gemacht, daß das salzsaure Silber mit 3 Th. calcinirter Potasche, 1 Th. geschlämmter Kreide und etwas mehr als 1 Th. Kochsalz, genau gemischt wird. Nachdem man die Oberfläche des Messings mit Hutfilz und Trippel wohl reingemacht hat, wird sie mit Salzwasser angefeuchtet und ein wenig von der Mischung mit dem Finger darüber eingerieben, bis die Oberfläche des Metalls mit Silber überzogen ist. Das Pulver wird dann wohl abgewaschen und das versilberte mit einem weichen wollenen Lappen abgetrocknet, wornach es mit einem farbenlosen Firniß überzogen werden muß. Oxydirt salzsaures Silberoxyd erhält man, wenn Wasser mit dem Superoxydul der Salzsäure gesättigt wird, welches mit überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd gemengt worden ist. Das Salz ist in Wasser leicht auflöslich. 2 Th. kochendheisses Wasser lösen einen Theil des Salzes auf, welches beim Erkalten zum Theil in kleinen, undurchsichtigen, rhomboidalischen Krystallen anschießt. In Alkohol ist es auflöslich. Es wird von Salzsäure, Salpetersäure und sogar von Essigsäure zersetzt. Durch Salzsäure-Superoxydul oder Chlor wird es auf die Art zerlegt, daß sich bei seiner Verbindung damit Salz-

säure bildet, und oxydirte Salzsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die Krystalle dieses Salzes schmelzen, wenn sie erhitzt werden, geben darauf Sauerstoffgas, und lassen Hornsilber zurück. Mit Schwefel gemischt, verpuffen sie bei einem gelinden Druck mit noch größerer Heftigkeit, als oxydirt salzsaures Kali. Jodsaures Silberoxyd hat eine bleiche, hellgelbe Farbe, ähnelt aber übrigens dem salzsauren Salze im Ansehen und in der Unauflöslichkeit. Man kann es jedoch leicht von salzsaurem Silberoxyd dadurch unterscheiden, daß es in kaustischem Ammoniak sehr schwer auflöslich ist, und daß es vom Sonnenlicht langsamer geschwärzt wird. Es schmilzt ziemlich leicht, und nimmt dann eine röthliche Farbe an. Von Schwefelsäure wird es nicht leicht zersetzt. Oxydirt jodsaures Silberoxyd ist ein weißer, unauflöslicher Niederschlag, welcher in kaustischem Ammoniak auflöslich ist. Versetzt man diese Auflösung mit schweflichter Säure, so schlägt sich jodsaures Silberoxyd nieder, und die schweflichte Säure wird in Schwefelsäure verwandelt. Phosphorsaures Silberoxyd kann nicht neutral erhalten werden, sondern wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einem neutralen phosphorsauren Salze niederschlägt, wird die Auflösung sauer, und es setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches basisches phosphorsaures Silberoxyd ist. Es löst sich in einem Ueberschuß von Phosphorsäure auf, und wenn die Auflösung abgedampft wird, erhält man ein weißes Salz in kleinen Krystallen, welches von Wasser zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläßt. Wird abgedampfte Phosphorsäure in einem Silbertiegel geschmolzen, so reducirt sich ein wenig Phosphor durch das Silber, und wenn die Säure nachher aufgelöst wird, findet man sie silberhaltig, wobei glänzende Flittern von Phosphorsilber in der Flüssigkeit umherschwimmen. Phosphorichte Säure reducirt das Silberoxyd, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Kohlensaures Silberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver. Flußspathsaures Silberoxyd ist, nach Gay-

Lussac und Thénard, ein auflösliches Salz, welches nicht krystallisirt und nach dem Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, so wie das salzsaure Salz, und die geschmolzene Masse wird in Wasser wieder aufgelöst. Bei einer noch höheren Temperatur wird die Flußspathsäure ausgetrieben, und die geschmolzene Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut von Silber, die sich allmählig verdickt. Kieselhaltige Flußspathsäure, oder kieselhaltiges, flußspathsaures Alkali, schlagen hingegen aus Silberauflösungen ein weißes, unauflösliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von Flußspathsäure, Silberoxyd und Kieselerde ist, und welches von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden kann. Boraxsaures Silberoxyd erhält man, wenn eine neutrale Auflösung von Silber in Salpetersäure mit Boraxsäure gemischt wird, wobei dieses Salz sich als ein schweres krystallinisches Pulver niederschlägt, welches in Wasser schwer aufzulösen, aber nicht unauflöslich ist. Selensaures Silberoxyd erhält man, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Selensäure gemischt wird, wobei sich die neue Verbindung als ein weißes Pulver abscheidet. Es ist in geringem Grade in kochendem Wasser auflöslich. Kochende Salpetersäure löst es auf, aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man kaltes Wasser zugießt. Wird die Auflösung mit kochendem Wasser verdünnt, so trübt sie sich nicht, und wenn man sie einem langsamen Erkalten überläßt, so krystallisirt das Salz in weißen Nadeln. Es wird vom Tageslicht nicht geschwärzt, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie salzsaures Silberoxyd, und giebt nach dem Erkalten eine undurchsichtige, weiße, spröde, im Bruch krystallinische Masse. In strenger Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, es verfliegt Selensäure, und das Salz wird mit einem Häutchen von Silber überzogen. Arsenikssaures Silberoxyd verhält sich wie das phosphorsaure Salz, und schlägt sich als ein bräunliches Pulver, welches ein basisches Salz ist, nieder. Wird Arsenik-

säure bis zum Schmelzen mit Silber erhitzt, so löst sich das Silber mit Entwickelung arsenichter Säure auf, und die Masse schmilzt zum farbenlosen Glase, welches einen Ueberschuß von Säure enthält. Das Wasser löst die Säure auf, und das gelbe Salz bleibt unaufgelöst zurück. In einer hohen Temperatur erhält man daraus Sauerstoffgas, arsenichte Säure, und es hinterläßt Arsenikſilber. Arsenichtsaures Silberoxyd wird als ein gelbes Pulver, welches allmählig eine dunkelgraue Farbe annimmt, von arsenichtsauren Salzen aus Silberauflösungen niedergeschlagen. Marcet schlug salpetersaures Silberoxyd als das empfindlichste Reagens für arsenichte Säure vor, und gab zur Entdeckung dieser Säure folgende Vorschrift: Man mischt salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak, und taucht in diese Auflösung eine gläserne Röhre, die darauf in die arsenikhaltige Flüssigkeit eingeführt wird, wobei sich ein wolkenähnliches, gelbes Präcipitat um die Röhre bildet und zu Boden sinkt. Dieses gelingt zwar, wenn die Flüssigkeit von organischen Stoffen, von Salzsäure und Phosphorsäure frei ist, aber wenn diese darin enthalten sind, muß man auf die Art verfahren, wie ich es bei der Arsenikprobe angeführt habe. Molybdänsaures und wolframsaures Silberoxyd sind beide weiß, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Silberoxyd wird in der Kälte mit purpurrother, und in der Wärme mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Enthält die Auflösung einen Ueberschuß an Säure, so ist der Niederschlag carminroth, und wenn sie zugleich warm ist, wird viel vom Salze zurückgehalten, welches nachher in rubinrothen Kryſtallen anschießt. Dieses Salz nimmt im Tageslicht eine braune Farbe an. Es wird von Salpetersäure aufgelöst. In strenger Hitze fließt es, zersetzt sich und hinterläßt metallisches Silber und eine Schlacke von Chromoxyd. Antimonsaures, tellursaures und tantalsaures Silberoxyd, sind unauflösliche, weiße Niederschläge. Essigsaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man

das kohlensaure Oxyd in Essig auflöst. Es schießt in nadelförmigen Krystallen an, die Perlenmutterglanz haben, und leicht und voluminös sind. Es fordert 100 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung, und man kann es daher am besten erhalten, wenn concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Kali zusammengemischt werden, wobei der erhaltene Niederschlag abgeschieden, in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt wird. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht zersetzt, stößt Essigsäure aus, und giebt, in offenen Gefäßen, reines metallisches Silber, welches die Form der Krystalle behält. Destillirt man dieses Salz, so giebt es, nach Chenewix, concentrirte Essigsäure, die ziemlich rein und von der ätherartigen Flüssigkeit frei ist, welche bei der Destillation anderer essigsaurer Metallsalze hervorgebracht wird. Kleesaures Silberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver, welches bei einer höheren Temperatur schwach explodirt. Weinsteinsaures Silberoxyd ist ein weißes, schwerauflösliches Pulver. Citronensaures Silberoxyd ist ein weißes, schwer auflösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird und brenzlichen Essig giebt. Benzoesaures Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, aber es wird von kochendem Wasser aufgelöst, woraus es in Pulverform wieder niedergeschlagen wird. Bernsteinsaures Silberoxyd läßt sich nur langsam auflösen, krystallisirt in langen, dünnen Blättern. Ameisensaures Silberoxyd schießt langsam in leicht auflöslichen, rhomboidalischen Krystallen an. Die mit Kunst hervorgebrachte Ameisensäure wird vom Silberoxyd zersetzt. Es entbindet sich Kohlensäure und das Silber wird reducirt. Durch doppelte Zersetzung von ameisensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd, bekommt man jedoch eine Verbindung, die sich einige Zeit erhält. Künstliches ameisensaures Blei reducirt das Silber aus einer Auflösung in Salpetersäure. Schleimsaures und äpfelsaures Silberoxyd sind unauflöslich, und werden aus salpetersau-

rem Silberoxyd gefällt, wenn diese Säuren in eine Auflösung desselben eingetröpfelt werden. Blausaures Silberoxyd, oder vielmehr Silbercyan, erhält man, wenn man Blausäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt. Der Wasserstoff der Blausäure reducirt das Silberoxyd, und das Silbercyan wird als ein weißes Pulver niedergeschlagen. Es ist unauflöslich, sowohl in Wasser, als in Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn diese nicht concentrirt und stark erhitzt sind. Von Salzsäure wird es leicht zersetzt; dieses geschieht auch durch Schwefelwasserstoff und Hydrothionalkali. Von kaustischen Alkalien, im Gegentheil, wird es nicht zersetzt, aber in kaustischem Ammoniak löst es sich leicht auf. Geglüht wird es zerlegt, und wenn es getrocknet ist, giebt es Silber und Cyan; aber enthält es Wasser, so giebt es ein Gemenge von Blausäure und Cyanogen, und es bleibt ein mit Kohle gemengtes Silber zurück. Mit blausauren Alkalien und alkalischen Erden giebt es eigene Verbindungen, die ich bei den Doppelsalzen erwähnen werde. Galläpfelinfusion schlägt Silbersalz mit rother Farbe nieder, und diese Farbe wird beim Trocknen kaffeebraun.

Doppelsalze.

Das Silber bildet mehrere Doppelsalze, von welchen wenige bekannt sind. Es ist wahrscheinlich, daß mehrere Silbersalze mit Ammoniak Doppelsalze hervorbringen. Schweflichte Säure, Silberoxyd und Ammoniak geben ein auflösliches Salz, welches in der Luft allmählig zersetzt wird. Die unterschweflichte Säure giebt, nach Herschels Versuchen, Doppelsalze von Silberoxyd mit mehreren Basen, in welchen dieses Oxyd sich weit besser unzersetzt erhält, als im einfachen Salze; und diese Bildung der Doppelsalze geschieht mit einer solchen Verwandtschaft, daß das Silberoxyd auch aus den unterschweflichtsauren Alkalien die Hälfte der Base verjagt, wodurch die Auflösung den Geschmack des kaustischen Alkali's

annimmt. Die auflöslichen unterschweflichtsauren Salze lösen sehr leicht alle unauflöslichen Silbersalze auf, indem sie sie zersetzen, außer dem arsenikſauren und dem jodsauren, von welchen ersteres langsam, und das letztere bloß zum Theil aufgelöst wird. Schwefelsaures Silberoxyd wird von diesen in Schwefelsilber verwandelt, und es entsteht freie Schwefelsäure. Die neutralen Doppelsalze haben einen, im höchsten Grade zuckersüßen, gar nicht metallischen Geschmack. Man bereitet sie auf die Art, daß eine neutrale Auflösung von irgend einem unterschweflichtsauren Salze mit frisch gefälltem, wohl gewaschenem, salzsaurem Silberoxyd gemischt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit filtrirt, und mit viel Alkohol gemischt wird, welcher die Verbindung niederschlägt. Diese wird mit ein wenig Alkohol gewaschen, ausgepreßt, und in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Diese Salze werden durch die Wärme zersetzt, sie müssen daher kalt bereitet werden. Löst man das Salz in Wasser auf, und versetzt die Auflösung mit mehr Silberoxyd, so bildet sich eine, an unterschwefelichtsaurem Silberoxyd reichere Verbindung, die sich als eine weiße, voluminöse, pulverförmige, krystallinische Masse niederschlägt, in Wasser sehr schwer auflöslich ist, von Ammoniak aber aufgelöst wird, und der Auflösung einen intensiven, süssen Geschmack giebt. Nach Herschels Versuchen scheinen die auflöslichen Doppelsalze so zusammengesetzt zu seyn, daß der Sauerstoff des Silberoxyds die Hälfte von dem der anderen Base ist, und in den schwer auflöslichen hingegen so, daß der Sauerstoff in beiden Basen gleich ist. Herschel hat die Doppelsalze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Strontianerde und Bleioxyd untersucht. Die Kali- und Natronsalze krystallisiren. Das Ammoniaksalz schießt in Blättern an, die man durch Abdampfung des zum Niederschlagen des Salzes angewandten Alkohols erhält. Dieses Salz wird nach und nach zersetzt. Es ist so süß, daß der Eindruck im Schlunde

davon schmerzlich ist. 1 Theil davon theilt 32,000 Th. Wasser eine merkbare Süßigkeit mit. Von Strontianerde scheint nur das an Silbersalz reichere, schwer auflösliche Salz existiren zu können, denn wenn man unterschweflichtsaure Strontianerde mit salzsaurem Silberoxyd behandelt, wird alles niedergeschlagen, die Flüssigkeit erhält keinen süßen Geschmack und wird vom Schwefelwasserstoff kaum merklich dunkeler gefärbt. Man erhält das Bleisalz, wenn salpetersaures Bleioxyd zu einer Auflösung des doppelten Kalksalzes gemischt wird, wobei salpetersaure Kalkerde in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das metallische Doppelsalz als ein weißes Pulver niedergeschlagen wird. Salzsaures Silberoxyd und Ammoniak bilden ein Doppelsalz, wenn man das Silbersalz in kochendheissem, concentrirtem, kaustischem Ammoniak auflöst, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäße langsam erkalten läßt, wobei große, weiße, undurchsichtige Krystalle anschießen, die in der Luft Ammoniakgas ausdunsten und ein poröses Skelet von salzsaurem Silberoxyd hinterlassen. Trockenes, sogar geschmolzenes salzsaures Silberoxyd, absorbirt, nach Faraday's Versuchen, Ammoniak mit Heftigkeit, wobei es anschwillt und seine Form verändert. Das Ammoniakgas entweicht wieder in der Luft. Aus Kleesäure, Ammoniak und Silberoxyd besteht vermuthlich ein, von Brugnatelli entdecktes, mit dem vorher beschriebenen Knallqueckſilber analoges, Knallsilber. Es wird, nach Wagenmanns Vorschrift, auf folgende Art bereitet: 1 Drachma Silber wird in 1 Unze reiner Salpetersäure von 1,18 e. Gewicht aufgelöst. Die Auflösung wird bis um + 60° erwärmt, darauf vom Feuer genommen und mit 1 Unze Alkohol von 0,85 e. Gewicht gemischt, dann bis zur vorigen Temperatur erhitzt, und mit einer halben Unze dampfender, rother Salpetersäure von 1,48 e. Gewicht gemengt. Das Gemenge fängt an in Gährung zu kommen, trübt sich nach einer Weile und setzt ein krystallinisches Pulver ab. Sollte die Gährung aufhören, ohne daß sich dieses Pul-

ver absetzt, so erwärmt man das Gemenge aufs Neue, bis sie sich wieder einstellt. Es scheinen bei dieser Gelegenheit gleiche Prozesse statt zu finden, wie bei der Bereitung des Knallquecksilbers, und es bildet sich eine Menge Salpeteräther. Sobald sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, verdünnt man das Gemenge mit destillirtem Wasser, um eine stärkere Einwirkung der Salpetersäure, die sonst den Niederschlag allmählig zersezzen würde, zu verhindern. Eine einfachere Art, es zu bereiten, ist folgende: 100 Gr. feingeriebenes, geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in ein geräumiges Weinglas eingelegt und mit einer Unze lauwarmen Alkohol übergossen, womit das Pulver umgerührt wird. Man gießt darauf eine Unze dampfende Salpetersäure auf einmal zu. Die Masse kommt nun in ein heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiß geworden ist, gießt man aus einem Theekessel kaltes Wasser aufs Pulver, wodurch alle Wirkung mit einmal aufhört. Die ganze Operation dauert nur ein Paar Minuten. Bei der Herausnahme des Pulvers muß man sich in Acht nehmen, sich keines harten Körpers zu bedienen, nicht einmal einer Feder, um die Masse aufs Filtrum zu bringen, sondern es muß nur mit Wasser ausgespühlt werden, weil man Beispiele gehabt hat, daß die noch nasse Masse von einer eingesteckten gläsernen Röhre explodirt hat, und der Operator von der Explosion getödtet worden ist. Man wäscht es auf dem Filter wohl mit Wasser, und behält es unter Wasser, bis man sich desselben bedienen will, wo man kleine Portionen, höchstens ein oder zwei Gran auf einmal, auf Löschpapier legt, und bei einer sehr gelinden Wärme mit Behutsamkeit trocknet. Dieses Pulver hat die Eigenschaft, mit Explosion abzubrennen, und zwar in beinahe gleichem Grade als das vorerwähnte Knallsilber, und es übertrifft bedeutend sowohl Knallquecksilber, als Knallgold. Ein halber Gran auf eine glühende Kohle geworfen, knallt wie ein Pistolenschuß. Der elektrische Funke, ein hartes Aufdrücken, ein Hammerschlag

oder die Berührung mit einer, mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten gläsernen Röhre, zünden es an, und wenn das Präparat dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, soll es, nach Tromsdorff, bei der gelindesten Berührung explodiren. Man hat ganz kleine Stücke davon zwischen die zwei Blätter einer Spielkarte eingelegt, und diese verpuffen mit einem starken Knall, wenn die Stelle über die Flamme eines Lichts gehalten wird. Diese knallende Kartenblätter haben den Namen Knallfidibus erhalten. Eine Art, dieses Präparat anzuwenden, ist folgende: Man schneidet von Papier 2¼ Zoll breite Streifen, so lang wie man sie zu haben wünscht, mit einer Scheere ab. Am Ende jedes Streifens befestigt man mit Gummi- oder Leimwasser ein wenig grobes Glaspulver, etwa ¼ Zoll weit. Sowohl oberhalb des Glaspulvers, als auf dem mit Gummiwasser befeuchteten Papier, streut man ein wenig Knallsilber, und läßt die Streifen an der Luft trocknen. Man legt sie nachher mit den so armirten Enden mit dem Knallsilber nach innen etwas zusammen, so daß das Knallsilber nicht gegen das Glaspulver, sondern gegen das Papier zu liegen kommt; an den Enden der beiden Streifen befestigt man dann einen Umschlag von Papier, der die Enden der Streifen dicht an einander drückt, ohne aber dadurch die Verschiebbarkeit beider Streifen gegen einander zu verhindern, wenn man sie dann nach der Länge auseinanderzieht, so werden sie zusammengedrückt, gerade wenn das Knallsilber über das Glas gleitet, und es entsteht dann die Explosion. Man hat sie angewandt, um sie auf Reisen an die Thüre des Schlafzimmers zu befestigen, damit man beim Oeffnen der Thüre vom Knall geweckt werde. Man pflegte auch kleine Papiertüten zu machen, worin man das Glaspulver mit ein wenig Knallsilber einlegte, und die Oeffnung zuleimte. Wenn diese heftig gegen den Fußboden geworfen werden, oder wenn jemand darauf tritt, explodiren sie. Man muß jedoch sich sehr hüten, dieses gefährliche Mittel zu Ueberraschungen anzuwenden, weil gerade durch

diese Ueberraschung Unglücksfälle oft eingetreten sind, die in den meisten Ländern Polizeiverbote gegen die Anwendung des Knallsilbers zu diesem Endzweck veranlaßt haben. Vorsichtsmaßregeln, die bei der Bereitung des Präparats nicht außer Acht gelassen werden müssen, sind: a) daß es in einem so geräumigen Gefäße bereitet wird, daß es nicht überläuft; denn wenn das Knallsilber an der auswendigen Seite des Glases trocknet, explodirt es oft, wenn es weggenommen werden soll; b) daß man sich nicht der noch warmen Flüssigkeit, worin sich das Knallsilber bildet, mit einem brennenden Lichte nähert, denn die Aetherdämpfe entzünden sich dann in einiger Entfernung vom Gefäß, und die Masse explodirt; und c) daß man, wie schon angeführt ist, die Flüssigkeit nicht mit einem harten Körper umrührt, weil man Beispiele hat, daß sie durch Umrühren mit einer gläsernen Röhre explodirt hat *). Weinsteinsäure, Kali und Silberoxyd geben ein unauflösliches, pulverförmiges Doppelsalz. Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Silberoxyd, geben ein in Wasser leicht

*) Möge folgende Anekdote von diesem Präparat den jüngeren Lesern zur warnenden Erinnerung dienen. Ein reisender Optikus, der sich vermuthlich mit der Bereitung von Knallfidibus beschäftigte, hatte nach dem Orte, wo er sich aufhielt, eine kleine Dose mit diesem Präparat kommen lassen. Er mußte sie im Posthause öffnen, um ihren Inhalt zu zeigen. Als er den Deckel wieder aufsetzte, war vermuthlich ein Korn dazwischen liegen geblieben, und die Masse explodirte in seiner Hand, die größtentheils abgeschlagen wurde, und wovon die kleinen Knochenstücke unter dem Tisch gefunden wurden, dessen mehrere Zoll dicke Platte zugleich durchlöchert ward. Kleine Stücke der Dose schienen die Brust an mehreren Stellen aufgeritzt zu haben, und der Unglückliche starb am 11ten Tage. Es wurde keiner von den Postbedienten beschädigt, und der Heftigkeit des Knalls ungeachtet, welcher ihnen für einige Zeit lang das Gehör benahm, ging keine Fensterscheibe entzwei, welches durch eine weit schwächere Explosion von Pulver nothwendig geschehen wäre.

auflösliches Doppelſalz, welches in Prismen anſchießt und vom Waſſer nicht zerlegt wird. Es iſt ſo zuſammengeſetzt, daß beide Oxyde dieſelbe Menge Sauerſtoff enthalten. Das Cyanſilber, wenn es mit Cyankalium, Cyannatronium, Cyancalcium, Cyanbarium, Cyanſtrontium, oder mit blauſaurem Ammoniak behandelt wird, wird von dieſen zu einer farbenloſen Flüſſigkeit aufgelöst, die keinen Geruch hat, und anfangs einen ſüßlichen, nachher aber einen höchſt unangenehmen Geſchmack hat. Dieſe Verbindungen ſind von v. Ittner entdeckt. Sie werden weder von ſalzſauren Salzen, noch von ätzenden Alkalien niedergeſchlagen, wohl aber von allen den ſtärkeren Säuren, die das gewöhnliche eiſenhaltige Blutlaugenſalz zerſetzen können. Sie ſind in Alkohol unauflöslich, und laſſen ſich dadurch aus Waſſer niederſchlagen. Die Kohlenſäure der Luft verändert ſie nicht. Das Kaliſalz iſt durch Abdampfen leicht zum Kryſtalliſiren zu bringen, und ſie geben dann durchſichtige, farbenloſe, federähnliche Kryſtalle. Werden dieſe auflöslichen Doppelſalze mit neutralen Metallſalzen gemiſcht, ſo ſchlägt ſich das Cyanſilber mit dem zugeſetzten Metall, das ſich mit dem Cyan verbunden, nieder, und es entſtehen doppelte Cyanverbindungen, die von gleicher Beſchaffenheit mit denen ſind, die man von den entſprechenden, eiſenhaltigen, blauſauren Salzen, oder den Doppelcyanverbindungen des Eiſens mit anderen Metallen erhält, wovon ich beim Eiſen ausführlicher reden werde.

Die Anwendung des Silbers zum ökonomiſchen Gebrauch iſt allgemein bekannt. Das ſalpeterſaure Silber iſt ein vorzügliches inneres Heilmittel, als krampfſtillend, nervenſtärkend und zuſammenziehend. Wenn es in concentrirter Form angewandt wird, iſt es, wie ich oben angeführt habe, ein wirkſames äußerliches Aetzmittel.

6. Queckſilber. (Hydrargyrum.)

Das Queckſilber iſt ſchon ſeit den älteſten Zeiten bekannt,

eben ſo wie das Kupfer, das Silber und das Gold. Es kommt in den Bergwerken ſehr ſelten vor. Bei Almaden in Spanien, bei Idria in Krain, im Zweibrückſchen, bei Friaul in Iſtrien, und auf verſchiedenen Stellen in Oſt- und Weſt-Indien, giebt es Queckſilbergruben. Es kommt theils gediegen vor in größeren oder kleineren Kugeln, in verhärtetem Thon oder Kalkſpath eingemengt, gewöhnlich mit Schwefel verbunden als Zinnober, und zuweilen als ſalzſaures Queckſilberoxydul.

Das Queckſilber wird aus dem Zinnober auf verſchiedene Weiſe geſchieden. Im Zweibrückſchen, wo dieſe Operation am vollkommenſten gemacht wird, ſortirt man das Erz mit der Hand, wodurch nur das Queckſilberhaltige ausgewählt wird. Man zerpocht es darauf zum Pulver, miſcht es mit ungelöſchtem Kalk, und legt es in Retorten von Eiſen, die mit gläſernen Vorlagen verſehen ſind. So lange Feuchtigkeit übergeht, bleiben die Vorlagen unlutirt, nachher werden ſie aber mit Thon zugemacht, und man giebt ein ſtärkeres Feuer, wobei das Queckſilber überdeſtillirt. Dieſe Operation beruht darauf, daß die Kalkerde das Queckſilber vom Schwefel trennt. Man erhält zwiſchen 12 und 20 Loth vom Centner Erz. In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröſtet, wobei der Schwefel verbrennt und das Queckſilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche ſo geſtellt ſind, daß die Dämpfe darin condenſirt werden können. Dieſe Operation bewirkt eine Erſparung an Brennmaterial, aber es geht viel Queckſilber verloren. Von Zweibrücken wird das Queckſilber in großen Flaſchen von geſchmiedetem Eiſen ausgeführt, die mit einer wohl ſchließenden eiſernen Schraube verſtopft werden. Aus Spanien dagegen kommt es in Säcken von Schafsfellen, wovon 2 bis 3 in einander gelegt ſind.

Das auf dieſe Art bereitete Queckſilber iſt ziemlich rein. Aber wenn es von fremden Metallen verunreinigt iſt, muß es umdeſtillirt werden, welches am beſten mit kleineren Quantitä-

ten in ſtarken gläſernen Retorten geſchieht, worin man vorher $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Queckſilbers Eiſenfeile eingelegt hat. Vor die Retorte legt man eine mit Waſſer halb gefüllte Vorlage, worin der Hals der Retorte ſo weit eingeführt wird, daß er über dem Waſſer ſteht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben ſollte, kann er mit einer Papiertüte verlängert werden. Dieſes thut man, um zu verhindern, daß das heiſſe Queckſilber nicht unmittelbar aufs Glas falle, wodurch es leicht geſprengt werden würde. Bei dieſer Operation kann jedoch das Queckſilber nicht chemiſch rein erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen öfters Tropfen mechaniſch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewiſſe Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Queckſilber überdeſtilliren. In ſeiner vollkommenſten Reinheit erhält man das Queckſilber nur, wenn es von reinem Zinnober, mit gleichem Gewicht Eiſenfeilen gemiſcht, deſtillirt wird; oder wenn man den Zinnober mit 6mal ſeines Gewichts Mennige miſcht, und dieſes Gemenge deſtillirt, wobei Schwefelblei und ſchwefelſaures Blei in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt ſich hiebei das Queckſilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechaniſches Aufſtoßen des Queckſilbers ſtatt. Man kann auch das Queckſilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpeterſäure, oder mit einer Auflöſung von ſalzſaurem Queckſilberoxyd digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden.

Das Queckſilber iſt bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüſſig oder geſchmolzen; ſeine Oberfläche iſt poliert, metalliſch, ſilberähnlich, und es fließt in runden Kugeln, welche, wenn das Queckſilber von irgend einem fremden Metall verunreinigt iſt, nach hinten zugeſpitzt ſind und einen Schwanz hinter ſich laſſen. Es erſtarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und iſt dann geſchmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es ſchießt im Erſtarren in

regelmäßigen, octaëdriſchen Kryſtallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüſſigen Queckſilber iſt, nach Cavendish und Briſſon, 13,568, und das erſtarrte hat, nach Schulze's Berechnung, 14,391. Das Queckſilber iſt ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine ſehr geringe Wärmecapacität. Es wird vom Wärmeſtoff in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieſer Punkt fällt, nach Heinrichs Verſuchen, bei + 356¼ Graden ein. Dieſes hohen Siedpunkts ungeachtet, dampft das Queckſilber jedoch in allen Temperaturen ab. Hermbſtädt und Faraday haben gezeigt, daß, wenn man einen Tropfen Queckſilber in eine Bouteille legt, und am Pfropfen ein Goldblatt befeſtigt, dieſes nach einigen Tagen amalgamirt iſt. Stromeyer hat gezeigt, daß Queckſilber ſich bei + 60 bis 80° in bedeutender Menge mit Waſſerdämpfen verflüchtigen kann. Wenn es bis zum Erſtarrungspunkt abgekühlt worden iſt und zu erſtarren anfängt, zieht es ſich plötzlich ſehr ſchnell zuſammen, welches zu falſchen Angaben ſolcher Grade von Kälte, bei welchen das Queckſilber feſte Form angenommen hatte, Veranlaſſung gab, weil man die Temperatur nach dieſer Zuſammenziehung berechnet hat.

Das Queckſilber hat zum Sauerſtoff eine ſchwache Verwandtſchaft. Es hält ſich unverändert an der Luft und im Waſſer, wird von concentrirter Salzſäure beinahe gar nicht angegriffen, aber es wird, mit Entwickelung von Stickſtofforyd, von der Salpeterſäure aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedpunkt des Queckſilbers nicht überſteigen darf, wird es langſam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektriſche Säule durch eine ſehr kleine Queckſilberperle, ſo wird das Metall umhergeworfen, oxydirt ſich und bildet glühende Funken. — Wir kennen nur zwei Queckſilberoxyde, welche beide Salzbaſen ſind.

a) Das Oxydul wird erhalten, wenn ſalzſaures Queck-

ſilberoxydul in feinem Pulver mit einer Lauge von kauſtiſchem Kali digerirt wird, oder wenn ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit kauſtiſchem Kali oder kauſtiſchem Ammoniak niedergeſchlagen wird, und in letzterem Fall mit der Vorſicht, daß nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus ſalzſaurem Queckſilberoxydul und kauſtiſchem Kali bereitet, ſo muß man, nach Donovan's Angabe, das Salz äußerſt fein pulveriſiren und einen großen Ueberſchuß an Kalilauge auf einmal zuſetzen. Geſchieht dieſes nicht, ſo enthält das abgeſchiedene Oxydul ein Gemenge von Queckſilber mit dem Oxyd, und Salzſäure zieht daraus das Oxyd heraus, von dem richtig dargeſtellten Oxydul löst ſie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim ſalpeterſauren Queckſilberoxydul anführen. Das Oxydul iſt ein weißes Pulver, welches im Tageslicht ſowohl, als in der Siedhitze, in metalliſches Queckſilber und Oxyd zerſetzt wird; man darf alſo bei der Bereitung mit kauſtiſchem Kali gar keine Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockener Form gelinde erhitzt, ſo verfliegt metalliſches Queckſilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die Lehrbücher führen an, daß ſich das Queckſilber durch Schütteln in dieſes Oxydul verwandeln läßt, und daß Boerhave es erhalten hat, als er eine bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts gefüllte Flaſche an einem Mühlenrade befeſtigt hatte. Da mehrere andere Chemiker daſſelbe Oxydul auf ähnliche Weiſe erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es iſt gewiß, daß der Verſuch mit vollkommen reinem Queckſilber nicht unter einer anderen Bedingung gelingt, als daß ſich irgend ein fremder Stoff zwiſchen die kleinſten Theile des geſchüttelten Queckſilbers legt und ihr Zuſammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver iſt dann nicht Oxydul, ſondern fein vertheiltes Metall, und dieſes Pulver erhält man auch, wenn Queckſilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpentin, Speichel u. ſ. w. gerieben wird; aber dieſes Pulver, ſo ähnlich es auch dem Oxyd ſcheinen mag, amalgamirt augenblicklich

Meſ-

Meſſing, Gold, Silber u. a. m., wenn ſie damit gerieben werden. Löst man Blei in Queckſilber auf und ſchüttelt das Gemenge, ſo wird der größere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein ſchwarzes, voluminöſes Pulver verwandelt. Legt man dieſes in einen Mörſer, und drückt darauf mit dem Piſtill, ſo ſpringen augenblicklich Tauſende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleiſuboxyd, durch welche ſie getrennt waren, durch das Reiben zerbrochen wird. Es ſcheint alſo ziemlich ausgemacht zu ſeyn, daß alle die pharmaceutiſchen Präparate, die durchs Zuſammenreiben des Queckſilbers mit verſchiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummi-Auflöſung u. a. m., das Queckſilber in metalliſcher Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Queckſilberoxyduls zum Waſſer, den Alkalien, Erden u. ſ. w., iſt unbekannt. Man hat eine alte Erfahrung, daß Waſſer, mit Queckſilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenſchaft hat; aber die Verſuche, welche damit ſollen gemacht worden ſeyn, haben kein aufgelöstes Queckſilber darin entdecken können, welches in dieſem Fall ſich in oxydirtem Zuſtande hätte darin befinden ſollen. Das Queckſilberoxydul, aus dem ſalpeterſauren Oxydulſalze mit kauſtiſchem Alkali gefällt, wird als Arzneimittel gebraucht, und man nennt es gewöhnlich Mercurius solubilis Hahnemanni. 100 Th. Queckſilber nehmen darin 3,98 oder beinahe 4 Th. Sauerſtoff auf, und das Oxydul beſteht aus 96,20 Th. Queckſilber und 3,80 Th. Sauerſtoff.

b) Das Oxyd erhält man, theils wenn das Queckſilber einem anhaltenden Kochen ausgeſetzt wird, und theils durch die Zerſetzung des ſalpeterſauren Oxydſalzes bei einer höheren Temperatur. Im erſten Fall wird es am ſicherſten rein erhalten. Die Vorſchrift dazu iſt folgende: In einen langhalſigen Glaskolben gießt man Queckſilber hinein, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man ſtellt den Kolben darauf auf eine Sandkapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer ſo hohen Temperatur gehalten wird, daß das Queckſilber

ſich ſtets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung hindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmählige Verwechſelung der Luft ſtatt, je nachdem der Sauerſtoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Queckſilber verwandelt ſich dann allmählig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht ſelten Kryſtalle. Man erhält es aus dem ſalpeterſauren Salze, wenn das Salz in einem Tiegel langſam erhitzt wird, bis die Salpeterſäure völlig verjagt iſt, und ſich keine Dämpfe von Stickſtofforyd aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Maſſe mehr entwickeln. Dieſes Oxyd wird in Holland fabrikmäßig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen kryſtalliſirtes Pulver im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; man ſetzt einen großen Werth darauf, es kryſtalliſirt zu erhalten. Man erreicht dieſen Zweck am beſten, wenn man das trockene, kryſtalliſirte Salz in einen Tiegel legt, der zwiſchen vorher zum Glühen gebrachte Kohlen ſo geſtellt wird, daß der geringe Luftzug nur ein ſchwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langſamer die Erhitzung vor ſich geht, je beſſer wird das Anſehen des Präparats, und es iſt dabei nöthig, daß ſich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daß das Oxyd reducirt wird. Zu dieſer Operation iſt außerdem nöthig, daß ſowohl die Salpeterſäure, worin das Queckſilber aufgelöst worden iſt, ſalzſäurefrei geweſen war, als daß das Brennen in einem bedeckten Platinatiegel geſchieht, wodurch die rechte Temperatur beſſer getroffen wird und die Maſſe eher durchdringen kann. Dieſes rothe, kryſtalliniſche Anſehen iſt jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyds; denn ein Oxyd mit der ſchönſten Kryſtalliſation kann noch ein wenig nicht verjagte Salpeterſäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, daß dieſes unrein iſt, weil das Queckſilber-

oxyd durch Pulvern immer dieſe Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur iſt es ſchwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewiſſen Temperatur eine ausnehmend ſchöne, rothe Farbe. In Hinſicht der am wenigſten koſtſpieligen Art, dieſes Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorſchrift gegeben: 4 Th. Queckſilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpeterſäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit 3½ Th. metalliſchen Queckſilbers durch Reiben gemiſcht, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis ſich aus der Retorte kein Geruch von Stickſtofforyd mehr verbreitet. Das zugeſetzte Queckſilber wird dann auf Koſten der mit dem Queckſilberoxyde im Salze verbundenen Salpeterſäure oxydirt. Man bedient ſich des rothen Queckſilberoxyds als ein Arzneimittel, unter dem Namen: Mercurius praecipitatus ruber, und da die Aerzte nur das durchs Kochen des Metalls bereitete zum inneren Gebrauch dienlich gefunden haben, ſo ſchreibt man dieſes einem kleinen Hinterhalt von Salpeterſäure, in dem nach der letztbeſchriebenen Methode bereiteten Oxyd, zu. Dieſer kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulveriſirt, und mit einer verdünnten Lauge von kauſtiſchem Kali digerirt wird, wonach man es auswäſcht und trocknet. Die Salpeterſäure befindet ſich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet iſt. Wenn eine Auflöſung von ſalzſaurem Queckſilberoxyd mit einer überſchüſſig zugeſetzten Lauge von kauſtiſchem Kali gemiſcht wird, ſo ſchlägt ſich ein ſchweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Queckſilberoxyds iſt. Bei ſeiner Bereitung iſt es nöthig, daß das Alkali vorwaltet, weil man ſonſt ein baſiſches Salz erhalten kann; ſeine Farbe wird dann dunkelbraun oder ſchwarz. Wird das Hydrat gelinde erhitzt, ſo verliert es ſein Waſſer und das Oxyd bleibt rein zurück. Das Queckſilberoxyd wird beim Glühen zerſetzt, giebt Sauerſtoffgas und metalliſches Queckſilber, welches, wenn die Reduction bei einer höhe-

ren Temperatur als dem Siedpunkt des Queckſilbers geſchieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Queckſilber, daß man das rothe Oxyd in einer gläſernen Retorte deſtillirt, wobei bloß das Queckſilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf dieſe Weiſe erhaltene Queckſilber ſcheint einen Theil des bei der Zerſetzung entwickelten Sauerſtoffgaſes in ſeiner Maſſe eingeſchloſſen zu haben. Es überzieht ſich immer mit einem unklaren Häutchen, und kann nicht zu Thermometern und Barometern angewandt werden, in denen es binnen kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Salzſäure verliert es jedoch dieſe Eigenſchaft. Wenn geſchlämmtes Oxyd unter Waſſer der Einwirkung des Sonnenlichts ausgeſetzt wird, ſo nimmt es an der Oberfläche eine ſchwarze Farbe an, und es entwickelt ſich, nach Donovans Verſuchen, Sauerſtoffgas in feinen Blaſen. Das Queckſilberoxyd iſt, nach ſeinen Verſuchen, etwas in Waſſer auflöslich, ſo daß, wenn man Queckſilberoxyd mit reinem, deſtillirtem Waſſer kocht und bloß einen Tropfen ſchwaches, kauſtiſches Ammoniak zuſetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entſteht. Das Queckſilberoxyd, welches man in den Offizinen findet, iſt oft abſichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl gemengt. Dieſes wird durchs Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei das Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleibt. Man bemerkt dieß auch, wenn das Oxyd zum äußerlichen Gebrauch, mit Baſilikſalbe gemiſcht, vorgeſchrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälſcht, ſo behält es ſeine rothe Farbe. Dieſe Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zuſatz von Salpeterſäure kann die Anweſenheit der Mennige entdeckt werden, weil ſich braunes Blei-Superoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkeler wird. — Das Verhalten des Queckſilberoxyds zum Waſſer, Alkalien und Erden, iſt noch

größtentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weißen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurückläßt. Das Ammoniak löst nichts davon auf. 100 Th. Queckſilber nehmen im Oxyd, nach Sefſtröms Verſuchen, 7,9 Th. Sauerſtoff auf; das Oxyd beſteht alſo aus 7,32 Th. Sauerſtoff und 92,68 Th. Metall, und enthält auf ein gleiches Gewicht Queckſilber doppelt ſo viel Sauerſtoff, als das Oxydul.

Mit Schwefel verbindet ſich das Queckſilber leicht und giebt eine, nach dem verſchiedenen Aggregationszuſtande verſchieden gefärbte Maſſe, Zinnober genannt. Man erhält Zinnober, wenn 1 Th. Schwefel geſchmolzen wird, und dazu, unter ſtetem Umrühren und in kleinen Portionen, 6 bis 7 Th. Queckſilber zugegoſſen werden. Beide verbinden ſich unter Wärmeentwickelung, und dieſe Maſſe entzündet ſich, wobei man ſie, um den Zutritt der Luft abzuhalten, bedecken muß. Man erhält dann eine ſchwarze, nicht metalliſche Maſſe, die man, um den überflüſſig zugeſetzten Schwefel abzuſcheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Theetaſſe auf einer Sandkapelle erhitzt, wobei der mit dem Queckſilber nicht verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene ſchwarze Pulver wird darauf in einen kleinen gläſernen Kolben eingelegt, deſſen Hals nur unvollkommen verſchloſſen iſt, und bei der Glühhitze in einem Tiegelbade ſublimirt. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch kryſtalliniſche Maſſe, die durch Feinreiben hochroth wird. Dieſe Bereitung wird beſonders in Holland im Großen gemacht. Je größer die Quantität Zinnober iſt, die man auf einmal darſtellt, je ſchöner wird die Farbe. Es iſt außerdem nöthig, bei dieſer Bereitung reines Queckſilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher ſich ſonſt während der Sublimation im Zinnober mit einmiſcht und ſeine Farbe verdirbt.

Ich habe angeführt, daß diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer außerordentlichen Schönheit. In Almaden, in Spanien, wird der krystallisirte und reine Zinnober für sich eingesammelt, um als Malerfarbe angewandt zu werden, und ist von Siegellackfabrikanten besonders gesucht. Nach Sefströms Versuchen besteht der Zinnober aus 13,71 Th. Schwefel und 86,29 Th. Quecksilber, oder 100 Th. Metall nehmen 15,9 Th. Schwefel auf. Man findet, daß der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von salzsaurem Queckſilberoxyd mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, von gleicher Zusammensetzung wie der Zinnober seyn muß. Dieser Niederschlag ist schwarz, voluminös, pulverförmig und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im geringsten; bei der Sublimation giebt es jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch die Zusammenschmelzung des Quecksilbers und des Schwefels erhält, und als sie durch Mennige zersetzt wurde, fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Queckſilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, daß hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zum Hervorbringen der rothen Farbe, so hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchhof, folgende: 300 Th. Queckſilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welches mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Queckſilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Theile in eben so viel Wasser aufgelöstes Kali zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe während zwei Stunden erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird nicht mehr Wasser zugegossen, sondern man läßt die Masse unter fortgesetztem Reiben sich

concentriren. Sie wird nun allmählig röther, nimmt eine gelatinöse Consistenz an und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne, rothe Farbe. Das Gefäß wird dann sogleich vom Feuer genommen, weil beim fortgesetzten Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Man hat das Rothwerden der Verbindung dem Verlust einer geringen Portion Wasserstoff zugeschrieben, aber Payssé behauptet, daß der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annimmt, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, während vier Wochen an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt wird. Berthollet fand ebenfalls, daß der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm. — Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Queckſilber und schwefelichtsaures Gas. Geglüht mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und bei allen diesen Gelegenheiten destillirt metallisches Queckſilber über. Er wird weder von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und verbindet sich mit Salzsäure-Superoxydul oder Chlor unter Feuererscheinung, wobei salzsaures Queckſilberoxyd und schwefelhaltige Salzsäure sich bilden. Der Zinnober wird allgemein als eine schöne rothe Malerfarbe angewandt, wobei der uns aus China zugeführte sich durch eine sehr hohe und schöne Farbe besonders auszeichnet. Seine Farbe wird gemeiniglich schöner, je feiner er vertheilt ist. Er wird mit Mennige verfälscht, welches jedoch, so wie beim Oxyd, mit dem Löthrohr oder mit Salpetersäure entdeckt wird. In der Medicin wird der Zinnober zum Räuchern bei venerischen Krankheiten, und zum Färben verschiedener Arzneimittel angewandt.

Das Queckſilber kann sich, nach Sefströms Versuchen,

in noch einem anderen Verhältniß mit dem Schwefel verbinden. Dieſes geſchieht, wenn ein Oxydulſalz mit Waſſer gemiſcht wird, wodurch man einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas leitet, oder wenn das Oxydulſalz mit Hydrothionalkali zerſetzt wird. Das Oxydul wird vom Waſſerſtoff in Metall reducirt, und der Schwefel verbindet ſich mit dem Queckſilber zur ſchwarzen, pulverförmigen Maſſe, welche mit dem Oxydul die Eigenſchaft gemein hat, ſich bei einer etwas erhöheten Temperatur in metalliſches Queckſilber und das vorher erwähnte Schwefelqueckſilber zu zerſetzen. Bei einer noch höheren Temperatur deſtillirt das Queckſilber über, und es ſublimirt ſich darauf der Zinnober. In dieſer Schwefelungsſtufe nimmt das Queckſilber halb ſo viel Schwefel wie im Zinnober auf.

Mit Phosphor verbindet ſich das Queckſilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt dieſe Verbindung, als er 2 Th. Queckſilberoxyd mit 1½ Th. Phosphor und Waſſer digerirte, wobei das Gemenge oft geſchüttelt wurde. Es bildete ſich dabei phosphorſaures Queckſilberoxyd und Phosphormetall. Dieſes letztere iſt eine zähe, ſchwarze Maſſe, die ſich mit einem Meſſer ſchneiden läßt, und die bei einer ſehr geringen Wärme ſchmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Deſtillation geht zuerſt Phosphor und dann Queckſilber über. Wenn man ſalzſaures Queckſilberoxyd mit Dämpfen von Phosphor zerſetzt, ſo erhält man, außer metalliſchem Queckſilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Queckſilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein geſättigtes Phosphorqueckſilber zu ſeyn ſcheint. Sie wird, wenn man ſie aufbewahrt, nicht verändert.

Die Verbindungen des Queckſilbers mit anderen Metallen ſind in mehr als einer Hinſicht ſehr merkwürdig. Man nennt eine ſolche Legirung Amalgama, und da dieſe bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft in flüſſiger Form erhalten werden kann, ſo giebt ſie uns Gelegenheit, zu unterſuchen, in welchem Zuſtande die Zuſammenſchmelzungen anderer Metalle

sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Queckſilber, finden wir, daß eine bestimmte Verbindung zwiſchen dem Queckſilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Queckſilbers aufgelöst iſt, woraus es oft kryſtalliſirt, und von welchem es durch mechaniſche Mittel beinahe völlig abgeſchieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit ſo viel Queckſilber, daß ſie vollends flüſſig iſt, auf ein kleines Stück ſämiſches Leder gelegt wird, welches man um das Queckſilber zuſammenknüpft, und man darauf dieſes Gemenge preßt, ſo dringt das Queckſilber durch die Poren des Leders und läßt die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechaniſch eingeſogenes, freies Queckſilber enthält. Das durchgegangene Queckſilber iſt zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt ſehr wenig vom fremden Metall. Eben ſo verhalten ſich alle andere, erſt bei höheren Temperaturen mögliche Zuſammenſchmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die ſich öfters in allen Proportionen bewerkſtelligen laſſen, und welche, falls ſie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgama unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflöſungsmittel diente, abgeſchieden werden würden. Die Saigerung ſtellt davon einen Beweis dar. Bei dieſer Operation reinigt man ein Metall vom größten Theil fremder Einmiſchungen dadurch, daß man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es geſtehen würde, erhält und es darauf ausgießt; man findet alsdann am Boden des Gefäßes eine kryſtalliſirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst geweſen waren. — Wir können alſo als ausgemacht annehmen, daß ſich die Metalle nur in beſtimmten Proportionen mit einander verbinden, aber daß dieſe Verbindungen in geſchmolzenen Metallen auflöslich ſind, beinahe ſo wie ein Salz in Waſſer.

Queckſilber verbindet ſich leicht mit den Baſen der Alkalien und der alkaliſchen Erden, aber es ſcheint ſich nicht mit

denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zu können. Mit Kalium verbindet sich Quecksilber zu gleichem Volumen unter Entwickelung von Wärme; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine größere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Man kann darüber, was ich schon in diesem Theil, Seite 71., davon angeführt habe, vergleichen.) Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, daß die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber als negativer Leiter zerlegt wird, so schießt in jenem ein krystallisirtes Amalgama als eine metallische Vegetation an. Der Verbindung des Quecksilbers mit Ammonium, Calcium u. s. w., habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan. Nach Bergman erhält man ein graues Arsenikamalgama, wenn 1 Theil Arsenik in einem geschlossenen Gefäße mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird. Mit Antimon verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgama. Eben so verhält es sich zum Tellurmetall. Die Verbindung von Silber mit Quecksilber hat eine große Neigung zum Krystallisiren. Sie kommt im Mineralreich vor, und dann bisweilen in flüssiger Form mit Krystallen gemengt, bisweilen krystallisirt theils in regelmäßigen Octaëdern mit abgestumpften Ecken, oder in Rhomboidaldodecaëdern. Durch Kunst wird diese krystallisirte Verbindung erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Theilen einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Theilen einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure gemischt und am Boden des Gefäßes ein Amalgama von 7 Th. Quecksilber mit 1 Th. Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in dieser eine Menge metallglänzende Krystalle angeschossen, die eine Ver-

äſtelung bis zur Oberfläche der Flüſſigkeit bilden, welche deswegen den Namen Arbor Dianae erhalten hat. Die Bildung dieſer Kryſtalle entſteht durch die Ausfällung des Silbers vom Queckſilber, und verlangt, daß mehr Queckſilber anweſend ſeyn muß, als zu dem vollſtändigen Niederſchlagen nöthig iſt, aber doch nicht ſo viel, daß die Metallvegetation davon zum flüſſigen Amalgama aufgenommen werden kann. Das kryſtalliſirte Amalgama beſteht aus 65 Theilen Queckſilber und 35 Theilen Silber, und das Queckſilber nimmt, um Oxyd zu bilden, doppelt ſo viel Sauerſtoff auf, als das damit verbundene Silber.

Queckſilberſalze.

Dieſe ſind von zweierlei Gattung, Oxydulſalze und Oxydſalze. Ihre gemeinſchaftlichen Charaktere ſind, daß ſie, mit Ausnahme der ſalzſauren, in einer höheren Temperatur zerſetzt werden und metalliſches Queckſilber geben, und daß alle hier nachfolgende Metalle aus ihren Auflöſungen Queckſilber in metalliſcher Form reduciren, wovon die Oberfläche der meiſten gleichſam verſilbert wird. Das Queckſilber wird auch aus ſeiner Auflöſung von Eiſenoxydulſalzen und Zinnoxydulſalzen niedergeſchlagen.

Oxydulſalze unterſcheiden ſich dadurch von den Oxydſalzen, daß, wenn ſie mit kauſtiſchen Alkalien oder alkaliſchen Erden behandelt werden, ſich das Oxydul mit ſchwarzer Farbe niederſchlägt. Schwefelſaures Queckſilberoxydul erhält man, wenn 1 Theil Queckſilber zur angehenden Gasentwickelung mit 1½ Th. concentrirter Schwefelſäure erhitzt und die Digeſtion in dem Augenblick abgebrochen wird, wenn ſich das Queckſilber in ein weißes Pulver verwandelt hat. Hierbei muß man genau verhüten, daß ſich die Temperatur nicht bis zur Siedhitze der Säure erhöht, weil ſich dann zugleich eine Portion Oxydſalz bildet. Man gießt die erkaltete Säure ab, und ſpühlt die Salzmaſſe mit etwas kaltem Waſſer ab,

bis dieſes nicht mehr ſauer ſchmeckt. Man kann auch, nach Sefſtröm, dieſes Salz erhalten, wenn eine warme Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit ſchwefelſaurem Natron niedergeſchlagen wird. Dieſes Salz iſt in Waſſer ſchwer auflöslich, braucht zu ſeiner Auflöſung 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Waſſer, und ſchießt daraus in prismatiſchen Kryſtallen an. In verdünnter Schwefelſäure iſt es auflöslich, und aus dieſer Auflöſung ſoll, nach Fourcroy, ein ſaures Salz kryſtalliſiren. Aus einer kochendheiſſen Auflöſung von ſchwefelſaurem Queckſilberoxydul ſchlagen kauſtiſche Alkalien ein graues Pulver nieder, welches ein baſiſches Oxydulſalz iſt. Setzt man einen Ueberſchuß von Alkali zu, ſo wird die Schwefelſäure daraus gezogen und man erhält Oxydul. Schweflichtſaures Queckſilberoxydul ſcheint nicht exiſtiren zu können. Schweflichte Säure giebt, in Verbindung mit dem Oxyd, ſchwefelſaures Oxydul, und eine größere, dieſem Salze zugeſetzte Menge ſchweflichter Säure, reducirt das Oxydul zum Metall. Daſſelbe geſchieht, wenn man ein Queckſilberoxydulſalz mit unterſchweflichtſaurem Kali behandelt, wodurch augenblicklich Schwefelqueckſilber gebildet wird. Auch wenn die Flüſſigkeit nur ein 100,000 Theil vom ſalpeterſauren Queckſilberoxydul enthält, ſo nimmt ſie vom Schwefelqueckſilber eine braune Farbe an, wenn das unterſchweflichtſaure Salz zugeſetzt wird. Salpeterſaures Queckſilberoxydul wird erhalten, entweder wenn Queckſilber in kalter und etwas verdünnter Salpeterſäure aufgelöst wird, oder wenn die Auflöſung in der Wärme geſchieht, und dieſe Auflöſung mit weit mehr Queckſilber, als ſie auflöſen kann, ſo lange gekocht wird, bis die Flüſſigkeit gelb zu werden anfängt, wonach die Auflöſung abgegoſſen und einer langſamen Erkaltung überlaſſen wird. Das Salz ſchießt in farbenloſen Kryſtallen an. Die Kryſtalle verlieren einen Theil ihrer Säure, und das Sonnenlicht giebt ihrer Oberfläche eine gelbe Farbe. Im Finſtern erhalten ſie ſich lange, verwittern aber endlich an der Oberfläche,

ohne gelb zu werden. Die nach dieſen verſchiedenen Methoden bereiteten Auflöſungen unterſcheiden ſich dadurch, daß die erſtere, welche in der Kälte gemacht iſt, ſowohl einen Ueberſchuß von Säure, als eine Einmiſchung von Oxydſalz enthält, und daß ſie mit Waſſer gemiſcht werden kann, ohne davon gefällt zu werden; die letztere dagegen, worin die Säure geſättigt iſt, wird von Waſſer getrübt, weil das neutrale Salz in kaltem Waſſer nicht auflöslich iſt, ſondern, eben ſo wie die Salze von Wismuth und Antimon, in ein unauflösliches baſiſches Salz und in ein von Waſſer auflösliches, ſaures Salz zerlegt wird. In kochendem Waſſer wird es leichter aufgelöst, aber es ſetzt dann, nach Sefſtröms Verſuchen, eine kleine Menge eines gelben Pulvers ab, welches baſiſches, ſalpetrichtſaures Queckſilberoxydul zu ſeyn ſcheint, wobei die Auflöſung eine entſprechende Quantität des Oxydſalzes enthält. Ein kleiner Zuſatz von Salpeterſäure zu dem Waſſer, worin das Salz aufgelöst werden ſoll, bewirkt eine vollſtändige Auflöſung. Die leichteſte Art, das Queckſilberoxydul zu erhalten, ſcheint zu ſeyn, daß man eine Auflöſung dieſes Oxydſalzes in eine Lauge von kauſtiſchem Kali eintröpfelt. Man erhält die größte Quantität des ebengenannten baſiſchen, ſalpeterſauren Oxydulſalzes, wenn eine concentrirte und mit Queckſilber völlig geſättigte Auflöſung in Salpeterſäure mit viel kaltem Waſſer verdünnt wird, wobei ſich das baſiſche Salz niederſchlägt. Es giebt, nach Donovan, zwei baſiſche Salze. Das erſte, welches durch Niederſchlagen oder Waſchen mit viel kaltem Waſſer erhalten wird, iſt gelb. Aber wenn dieſes nachdem mehrere Mal nach einander mit kochendem Waſſer umgeſchüttelt wird, ſo läßt das abgegoſſene Waſſer einen blaugrauen Stoff fallen, welcher auch ein baſiſches Salz iſt. Man erhält daſſelbe Salz, wenn man das Oxydul mit ein wenig kalter Salpeterſäure zuſammenreibt. Es wird auch erhalten, wenn man die Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit einer gewiſſen Menge Alkali verſetzt. Der erſte Niederſchlag iſt

weiß; dann nimmt er eine hellgraue, und endlich eine dunkelgraue Farbe an. Wird ein Ueberſchuß von Alkali zugeſetzt, ſo bleibt bloß das Oxydul zurück. Salpetrichtſaures Queckſilberoxydul iſt in ſeinem neutralen Zuſtande noch unbekannt. Es bildet ſich durch ein lange fortgeſetztes Kochen von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit einem Ueberſchuß von Queckſilber, wobei die Flüſſigkeit allmählig dunkelgelber wird. Man erhält dieſe Verbindung baſiſch, wenn man das ſalpeterſaure Oxydulſalz gelinde erhitzt, oder wenn man über metalliſches Queckſilber bei einer, mit Behutſamkeit angewandten Hitze das Oxydulſalz in ſeinem Kryſtallwaſſer ſchmilzt. Das baſiſche Salz iſt ein citronengelbes, in Waſſer wenig auflösliches Pulver, welches von den kauſtiſchen Alkalien zerſetzt wird und Oxydul abſetzt. Salzſaures Queckſilberoxydul iſt ein in der Arzneikunſt ſehr merkwürdiges Präparat, und wurde vormals von den Pharmaceuten Mercurius dulcis genannt, wenn es durch Niederſchlagen bereitet war, und Calomel, wenn es durch Sublimirung dargeſtellt wurde. Man kann dieſes Salz nach zwei verſchiedenen Methoden fabrikmäſſig bereiten, durch welche es von gleicher Güte erhalten wird, wenn man nur die nöthigen Vorſichtsmaßregeln beobachtet. Die am wenigſten koſtſpielige Art iſt folgende: Man digerirt $1\frac{1}{8}$ reines Queckſilber mit 1 Th. reiner Salpeterſäure von 1,2 bis 1,25 ſpec. Gew. ſo lange, als noch etwas Queckſilber aufgelöst wird. Wenn das Volumen des Queckſilbers nicht mehr abzunehmen ſcheint, läßt man die Digeſtion noch eine Weile fortfahren, bis die Flüſſigkeit eine gelbe Farbe anzunehmen anfängt. Man hat dann eine Auflöſung von 1 Th. ſalzſaurem Natron in 32 Th. deſtillirtem Waſſer bei der Hand, die man beinahe zum Kochen erhitzt, und wozu man eine Portion Salzſäure gemiſcht hat. Die Auflöſungen werden jetzt zuſammengegoſſen, wobei die Säuren die Baſen wechſeln, und man erhält ſalzſaures Queckſilberoxydul, welches als ein weißes Pulver niedergeſchlagen, und mit der überſtehenden Flüſſigkeit eine

Weile digerirt wird, worauf man es mit kochendem Waſſer aufs genaueſte auslaugt. Umſtände, die ein Mißlingen dieſer Operation verurſachen können, ſind: 1) Daß man weniger Queckſilber genommen hat, als die Säure aufzulöſen fähig war, wodurch man ſalpeterſaures Queckſilberoxyd erhält, welches mit der Salzſäure ein auflösliches Salz giebt. Man verliert zwar dadurch, daß das ſalzſaure Queckſilberoxyd in der Auflöſung zurückbleibt, aber der Niederſchlag iſt jedoch, nachdem man ihn gewaſchen hat, ein Präparat von gehöriger Beſchaffenheit, wenn die Auflöſung hinreichend ſauer geweſen iſt; 2) daß, wenn die beiden Auflöſungen im Augenblick der Miſchung völlig neutral waren, ein baſiſches, ſalpeterſaures Queckſilberſalz durch die Verdünnung der Flüſſigkeit niedergeſchlagen wird, welches durch das ſorgfältigſte Waſchen nicht weggenommen werden kann, und welches immer ſehr gefährliche Wirkungen hervorbringt, wenn dieſes Präparat zum inneren Gebrauch angewandt wird, beſonders, wenn die Queckſilberauflöſung Oxyd enthielt. Um dieſem zuvorzukommen, macht man die eine von dieſen beiden Auflöſungen hinreichend ſauer und miſcht ſie, noch heiß, zuſammen. Es kann dabei gleichgültig ſeyn, ob man, nach dem von Sefſtröm gemachten Vorſchlage, zur Queckſilberauflöſung Salpeterſäure gießt, oder, nach Chenewix's Angabe, Salzſäure zum Kochſalz gießt; denn keine dieſer Säuren hat auf das ſalzſaure Oxydulſalz eine auflöſende Einwirkung. Die zweite Art der Bereitung dieſes Salzes iſt die durch Sublimirung von 4 Th. ſalzſaurem Queckſilberoxyd, welches vorher mit 3 Th. Queckſilber bis zur vollkommenſten Zuſammenmiſchung gerieben worden iſt. Um das Stauben zu verhüten, ſetzt man vor dem Reiben ein wenig Alkohol zu. Die gemiſchte Maſſe wird in einen gläſernen Kolben gelegt und bei einem allmählig vermehrten Feuer ſublimirt, wobei das Queckſilber auf Koſten des im Oxyd befindlichen Sauerſtoffs oxydirt und das Oxydſalz in Oxydulſalz verwandelt wird. Man hat auch vorgeſchlagen, dieſes Salz ſo zu bereiten, daß 31 Th.

trockenes ſchwefelſaures Queckſilberoxyd äußerſt genau mit 20⅓ Th. metalliſchem Queckſilber und 15 bis 20 Th. feingeriebenem Kochſalz gemiſcht und ſublimirt werden. Dieſe Bereitungsart erſpart die Mühe, ſalzſaures Queckſilberoxyd zuerſt zu bereiten. Man erhält eine ſublimirte, kryſtalliniſche Rinde, die man vom mitfolgenden grauen Pulver, welches dem Glaſe am nächſten liegt, abſcheidet, und welches theils aus Queckſilber, theils aus noch unzerſetztem Oxydſalz beſteht. Die erhaltene, kryſtalliſirte Salzrinde iſt jedoch nicht von Oxydſalz ſo vollkommen gereinigt, daß ſie ohne weitere Vorſicht würde als Arzneimittel angewandt werden können. Aeltere Chemiker ſchreiben vor, daß ſie mehrere Mal aufs Neue ſublimirt werden ſollte, und es war dann eigentlich ſie, die den Namen Calomel oder Panacea mercurialis erhielt. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß ſich im reinſten Oxydulſalze bei jeder neuen Sublimation eine Portion Oxydſalz bildet. Statt dieſer wiederholten Sublimation reibt man jetzt die Salzrinde fein und ſchlämmt ſie, wobei das Oxydſalz, welches ſie hätte enthalten können, vom dabei angewandten Waſſer aufgelöst wird. In neueren Zeiten hat man vorgeſchlagen, die Dämpfe des Salzes in ein Gefäß mit warmem Waſſer zu führen, wo ſie dann von den Waſſerdämpfen zu einem unendlich feinen Pulver condenſirt werden, und wo das mitfolgende Oxydſalz im Waſſer aufgelöst zurückbleibt; und gewiß iſt dieſe Methode auch deswegen vorzuziehen, weil die Wirkſamkeit dieſes Arzneimittels ſehr von der Feinheit des Pulvers abhängt. Man erkennt daran, daß das in den Apotheken aufbewahrte Oxydulſalz mit Oxydſalz verunreinigt ſey, daß wenn man es mit Alkohol digerirt und nachher kauſtiſches Kali zugießt, aus dem aufgelösten Oxydſalze das Oxyd mit gelber Farbe niedergeſchlagen wird. Enthält es dagegen ein baſiſches, ſalpeterſaures Salz, ſo findet man dieſes, wenn man es bei gelinder Wärme mit Waſſer digerirt, welches mit etwas Salpeterſäure verſetzt iſt, und dieſes mit einem Alkali miſcht, wodurch dann das aufgelöste, ba-

ſiſche Salz niedergeſchlagen wird. Man entdeckt es auch, wenn eine kleine Portion des Salzes in einem kleinen Stück einer Barometerröhre, deren eines Ende zugeblaſen iſt, erhitzt wird, wobei ſich nitröſes Gas entwickelt, das die Luft in der Röhre roth färbt und durch den Geruch entdeckt wird. Das ſalzſaure Queckſilberoxydul, welches durch Sublimation kryſtalliniſche Form angenommen hat, bildet 4 ſeitige Prismen mit 4 ſeitigen Endſpitzen. Es wird vom Sonnenlicht geſchwärzt, und wenn es im Finſtern geſtoßen oder zerbrochen wird, leuchtet es, als wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen hellgelben Strich. Dieſes Salz iſt in Waſſer ſo unauflöslich, daß, nach Pfaffs Verſuchen, ein Gran Salzſäure, mit 250,000 Gran Waſſer verdünnt, ſalzſaures Queckſilberoxydul ganz deutlich abſetzt, wenn es mit dem ſalpeterſauren Oxydulſalze gemiſcht wird. Wenn man dieſes Salz dem Ammoniakgaſe ausſetzt, ſo abſorbirt es eine geringe Quantität davon und wird ſchwarz. Durch Zuſatz von ein wenig kauſtiſchem Alkali ſoll es, nach Stromeyer, in ein baſiſches Salz verwandelt werden können, und daſſelbe Salz ſoll, nach Donovan, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30 Mal nach einander mit Waſſer gekocht, oder ſehr vertheilt dem Sonnenlicht ausgeſetzt wird. Davy ſieht, wahrſcheinlich mit Recht, dieſe Produkte als Miſchungen von Oxydul mit unzerſetztem, neutralem Salze an. Donovan führt an, daß, wenn man auf feingeriebenes Calomel einige Tropfen kauſtiſches Kali fallen läßt, dieſes eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieſes ſo, daß ſich baſiſches, ſalzſaures Queckſilberoxyd bildet und eine Portion Queckſilber in metalliſcher Form wieder hergeſtellt wird. Wenn das neutrale Salz mit concentrirter Salzſäure lange gekocht wird, ſo wird das Oxydul in Oxyd zerſetzt, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt wird. Oxydirt ſalzſaures Queckſilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in der Säure aufgelöst wird, wobei es ſchwerauflösliche,

kryſtalliniſche, hellgelbe Körner bildet. Erhitzt wird es, nach Vauquelin, mit Verpuffung zerſetzt, und giebt Sauerſtoffgas und ſalzſaures Queckſilberoxyd. Jodſaures Queckſilberoxydul iſt ein unauflösliches, blaß hellgelbes Pulver. Oxydirt jodſaures Queckſilberoxydul iſt unauflöslich und weiß. Phosphorſaures Queckſilberoxydul wird als ein weißes, auch in überſchüſſiger Phosphorſäure unauflösliches Pulver, welches unter dem Vergrößerungsglaſe ganz kryſtalliniſch ausſieht, niedergeſchlagen. Es wird in der Hitze zerſetzt, das Queckſilber deſtillirt ab, und die Phosphorſäure bleibt, mit einem ſehr geringen Queckſilbergehalt vermiſcht, zurück. Man bereitet Phosphor von dieſem Salze durch Deſtilliren mit Kohlenpulver. Phosphorichtſaure Queckſilberſalze können nicht exiſtiren, weil die phosphorichte Säure nicht allein die Oxyde des Metalls zerſetzt, ſondern alle ſeine Salze, und das Queckſilber in metalliſcher Form reducirt. Flußſpathſaures Queckſilberoxydul iſt ein unauflösliches Pulver. Borarſaures Queckſilberoxydul erhält man, wenn eine Auflöſung von ſalpeterſauren Oxydulſalzen mit einer Borarauflöſung gemiſcht und das Gemenge abgedampft wird; das borarſaure Salz ſchießt dann in kleinen, glänzenden Schuppen an. Von ſalzſaurem Ammoniak wird es leicht aufgelöst. Borarſäure allein ſchlägt nichts nieder, nicht einmal aus einer concentrirten Queckſilberauflöſung in Salpeterſäure. Kohlenſaures Queckſilberoxydul erhält man, wenn das ſalpeterſaure Oxydulſalz mit reinem, kohlenſaurem Kali niedergeſchlagen wird. Der Niederſchlag geſchieht im erſten Augenblick ohne Aufbrauſen und hat eine weiße Farbe, aber im Kochen entwickelt er Kohlenſäure und wird grau. In kohlenſäurehaltigem Waſſer ſowohl, als in einem Ueberſchuß von kohlenſaurem Alkali, läßt er ſich auflöſen. Selenſaures Queckſilberoxydul wird erhalten, ſowohl wenn Selenſäure in eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul eingetröpfelt wird, als durch doppelte Zerſetzung. Es bildet

ein weißes, in Waſſer unauflösliches Pulver. Im Erhitzen ſchmilzt es und giebt eine braune Flüſſigkeit, welche beim Erkalten heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Bei einer größeren Hitze geräth ſie ins Kochen und deſtillirt in dunkelen Tropfen über, die nach dem Erkalten eine bernſteingelbe Farbe annehmen und gewöhnlich durchſichtig werden. Von kauſtiſchem Kali wird es mit Hinterlaſſung von Oxydul zerſetzt. Es wird von Salzſäure zerlegt; es löſen ſich ſalzſaures Queckſilberoxyd und Selenſäure in der Flüſſigkeit auf, und es bleibt reducirtes Selenium unaufgelöst zurück. Arſenikſaures Queckſilberoxydul iſt ein weißes, unauflösliches Pulver, welches in Salzſäure aufgelöst wird. Arſenichtſaures Queckſilberoxydul verhält ſich eben ſo. Man erhält es, außer durch Niederſchlagen mit arſenichtſauren Salzen, auch wenn Queckſilber mit Arſenikſäure digerirt wird. Molybdänſaures Queckſilberoxydul iſt ein ſchwefelgelbes, unauflösliches Pulver. Es wird von Salpeterſäure leicht aufgelöst. Von Galläpfelinfuſion wird es zerſetzt, aber Kupfer ſtellt das Queckſilber daraus nicht wieder her. Chromſaures Queckſilberoxydul iſt ein orangegelbes, in Waſſer unauflösliches Pulver, deſſen Farbe höher ausfällt, je nachdem es aus einer verdünnten Flüſſigkeit niedergeſchlagen wird. In Salpeterſäure wird es aufgelöst, wobei es auf Koſten der Chromſäure zum Oxydſalze zerſetzt wird; Alkalien ſchlagen alſo aus dieſer Auflöſung zuerſt chromſaures Queckſilberoxyd, und dann grünes Chromoxyd nieder. Es wird im Glühen zerſetzt und giebt grünes Chromoxyd. Eſſigſaures Queckſilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in ſehr verdünnter und kochendheißer Eſſigſäure aufgelöst wird, und man die filtrirte Auflöſung darauf erkalten läßt. Man kann es auch erhalten, wenn eine kochendheiſſe und verdünnte Auflöſung des ſalpeterſauren Oxydulſalzes mit einer ebenfalls heiſſen Auflöſung von eſſigſaurem Kali niedergeſchlagen wird. Nach Stromeyer kryſtalliſirt es in leichten, ſilberglänzenden, halbklaren Schuppen,

die fett anzufühlen, biegſam und zähe ſind, ſo daß man ſie ſchwer pulveriſiren kann. Sie haben einen ſchwachen metalliſchen Geſchmack, und riechen nach Eſſig. Aus der Luft zieht es keine Feuchtigkeit an, es verwittert auch nicht; aber in offenen Gefäßen oxydirt es ſich an der Oberfläche, und wird mit einem gelben Pulver bedeckt. Im feuchten Zuſtande dem Sonnenlichte ausgeſtellt, nimmt es gleich eine ſchwarze Farbe an, aber im Finſtern wird es wieder farbenlos oder gelb. In der Sublimation wird es zerſetzt, wobei ein kleiner Theil des Salzes unverändert entweicht. Es iſt in kaltem Waſſer unauflöslich, wenn dieſes nicht ein wenig Eſſig enthält, und in kochendheißem Waſſer wird es zum Theil zerlegt; es ſetzt ſich metalliſches Queckſilber ab, und es bildet ſich Oxydſalz. In Alkohol iſt es unauflöslich, aber damit digerirt wird es davon zerſetzt, es wird Queckſilber reducirt und Eſſigäther gebildet. Kauſtiſche Alkalien ſcheiden daraus ein ſchwarzes Pulver ab, welches ein baſiſches, eſſigſaures Oxydulſalz enthält. Kleeſaures Queckſilberoxydul wird erhalten, wenn ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit kleeſaurem Alkali niedergeſchlagen wird. Es iſt ein weißes, in Waſſer beinahe unauflösliches Pulver, welches erhitzt mit einer kleinen Exploſion zerſetzt wird. Citronenſaures Queckſilberoxydul iſt ein ſchwerauflösliches, weißes Pulver, welches von Salpeterſäure leicht aufgelöst und durch Glühen zerſetzt wird. Weinſteinſaures Queckſilberoxydul läßt ſich nur langſam auflöſen und kryſtalliſirt in weißen, glänzenden Schuppen. Benzoëſaures Queckſilberoxydul iſt ein weißes Pulver, welches ſich nur langſam auflöſen läßt. Es iſt flüchtig und ſublimirt ſich in weißen, federartigen Kryſtallen. Bernſteinſaures, galläpfelſaures und honigſteinſaures Queckſilberoxydul ſind alle farbenlos und unauflöslich.

Die Oxydſalze unterſcheiden ſich von den Oxydulſalzen durch die größere Verwandtſchaft, welche zwiſchen den meiſten Säuren und dem Oxyd, als zwiſchen dieſen und dem Oxydul

ſtatt findet, woher auch letzteres von erſterem niedergeſchlagen wird. Die Oxydſalze des Queckſilbers haben einen höchſt unangenehmen, metalliſchen Geſchmack. Sie werden von den kauſtiſchen Alkalien zerſetzt, wobei ſie eine citronengelbe Farbe annehmen, und von kohlenſauren Alkalien zerlegt, werden ſie roſtfarbig. Von Blutlauge werden ſie nicht niedergeſchlagen, und ein geringer Zuſatz von Schwefelwaſſerſtoffgas fällt aus ihrer Auflöſung zuerſt einen weißen Niederſchlag oder einen dunkelen, der bald weiß wird und ein Oxydulſalz iſt; und nachher, wenn mehr Schwefelwaſſerſtoffgas zukommt, wird auch das Oxydulſalz zu Schwefelqueckſilber reducirt und nimmt eine ſchwarze Farbe an. Schwefelſaures Queckſilberoxyd erhält man, wenn gleiche Theile Queckſilber und Schwefelſäure, oder am beſten 5 Th. Säure auf 4 Th. Metall zuſammen gekocht werden, bis alles zur trockenen Salzmaſſe verwandelt iſt. Man bekommt ein weißes, kryſtalliniſches Salz, welches das neutrale Oxydſalz iſt, und welches, ſo wie mehrere andere, in aufgelöster Form nicht exyſtiren kann. Mit Waſſer übergoſſen, wird es ſogleich in ein ſaures Salz, das ſich auflöst, und in ein baſiſches, welches unaufgelöst bleibt, zerlegt. Das in Waſſer aufgelöste ſaure Salz kann durch Verdampfen des Waſſers zum Anſchießen in weißen, nadelförmigen Kryſtallen gebracht werden. Dieſe ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und werden aus einer concentrirten Auflöſung niedergeſchlagen, wenn man concentrirte Säure zugießt. Das neutrale Salz widerſteht anfangs der Einwirkung des Waſſers, aber wenn ſie zuſammen digerirt werden, findet die Zerſetzung vollſtändig ſtatt, und es bleibt ein reines, baſiſches Salz von einer ſchönen, citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals Turpethum minerale, wegen der Aehnlichkeit, die man in ſeinen mediziniſchen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten offizinellen Pflanze, Convolvulus turpethum, zu finden glaubte. Das baſiſche Salz iſt in Waſſer nicht völlig unauflöslich. Man hat gefunden, daß es in 2000 Th.

kaltem und in 600 Th. kochendem Waſſer aufgelöst wird. Nach Sefſtröms Verſuchen wird das Queckſilberoxyd von concentrirter Schwefelſäure nur ſehr langſam aufgelöst, ſo daß nach dem Kochen der Miſchung ein großer Theil unaufgelöst bleibt. In verdünnter Säure wird es allmählig zum baſiſchen Salze verwandelt. Das Verhalten der ſchweflichten Säure zum Queckſilberoxyd iſt nicht unterſucht. Aus ihrer Verbindung müßte ein neutrales, ſchwefelſaures Oxydulſalz entſtehen, welches aber nicht zu exiſtiren ſcheint. Herſchel hat verſucht, eine Auflöſung von ſalzſaurem Queckſilberoxyd mit unterſchwefligtſaurem Kali niederzuſchlagen, woraus ein ſchmutzig-hellgelber Niederſchlag entſtand, den er als mechaniſch gemengt aus ſalzſaurem Queckſilberoxydul mit Schwefel und unterſchweflichtſaurem Queckſilberoxyd anſieht, wobei freie Schwefelſäure in der Auflöſung entſtehen würde. Dieſes bedarf jedoch noch einer näheren Unterſuchung. Salpeterſaures Queckſilberoxyd erhält man, wenn Queckſilber in kochender Salpeterſäure aufgelöst, und die erhaltene Auflöſung darauf mit mehr Salpeterſäure gekocht wird, bis ein Tropfen davon in ſalzſäurehaltigem Waſſer nichts niederſchlägt, oder auch, wenn das Oxyd durch Kochen in Salpeterſäure aufgelöst wird, worauf man die Flüſſigkeit bis zur Trockne abdampfen läßt. Das neutrale Salz iſt, nachdem es einmal feſte Form angenommen hat, nach Sefſtröms Verſuchen, in Waſſer unauflöslich, und die Auflöſung muß alſo einen Ueberſchuß von Säure haben, wenn es darin aufgelöst bleiben ſoll. Es ſchießt aus der abgedampften Auflöſung in langen, dünnen Blättern an. Die rückſtändige Auflöſung iſt ein ſaures Salz, welches nach Sefſtröm, durch wiederholtes Abdampfen nicht zum Kryſtalliſiren gebracht werden kann, ſondern zur ſyrupsdicken Maſſe eintrocknet; und wenn dabei der Ueberſchuß von Säure zugleich abgedampft wird, ſo iſt der Rückſtand in Waſſer unauflöslich. Die Kryſtalle des neutralen Salzes werden in kaltem Waſſer undurchſichtig, ohne ſich aufzulöſen; werden ſie mit dem Waſ-

ſer gekocht, ſo wird das Salz zerſetzt und hinterläßt ein ſchönes, rothes Oxyd. Auch das ſaure Salz wird von Waſſer zerſetzt, wenn eine concentrirte Auflöſung davon mit kaltem Waſſer verdünnt wird, wobei ſich das neutrale Salz pulverförmig niederſchlägt. Es giebt jedoch eine Methode, wodurch man eine neutrale Auflöſung dieſes Salzes erhalten kann, wenn nämlich eine Auflöſung von ſalzſaurem Queckſilberoxyd mit ſalpeterſaurem Silberoxyd zerlegt wird, wobei ſalzſaures Silberoxyd ſich niederſchlägt und ſalpeterſaures Queckſilberoxyd in der Auflöſung zurückbleibt. Man giebt ebenfalls an, daß ein baſiſches, ſalpeterſaures Oxydſalz erhalten wird, wenn eine kochendheiße Auflöſung von Queckſilber mit ſiedendheißem Waſſer gemiſcht wird. Dieſes Salz hat eine citronengelbe Farbe, iſt pulverförmig und enthält Oxydul. Es iſt das vorerwähnte, baſiſche Oxydulſalz. Salzſaures Queckſilberoxyd, gewöhnlich Sublimat, mercurius sublimatus corrosivus oder Hydrargyrum corrosivum album genannt, kann auf mehrerlei Weiſe bereitet werden. Die ſicherſte und am wenigſten koſtſpielige Bereitungsart iſt die, wenn gleiche Theile trockenes ſchwefelſaures Queckſilberoxyd und ſalzſaures Natron in einem Mörſer ſehr genau gemiſcht werden, und das Gemenge in einen gläſernen Kolben mit weitem und langem Hals, oder am beſten in eine weithalſige Retorte eingelegt und im Tiegelbade einer allmählig vermehrten Hitze ausgeſetzt wird. Man erhält im Halſe der Retorte ein kryſtalliſirtes, farbenloſes Sublimat, welches ſalzſaures Queckſilberoxyd iſt, und es bleibt ſchwefelſaures Natron in der Retorte zurück. Nach Sefſtröms Angabe erhält man auch dieſes Salz ſehr leicht, wenn eine kochende, concentrirte Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit concentrirter Salzſäure, ſo lange ſich etwas niederſchlägt, verſetzt wird, und man eine gleiche Quantität Salzſäure, wie die zum Niederſchlagen angewandte, zuſetzt, und das Gemenge ins Kochen kommen läßt. Der Niederſchlag löst ſich allmählig wieder auf, und die Auflöſung läßt man erkalten,

wobei das ſalzſaure Salz in ſchönen Kryſtallen anſchießt. Man kann es auch erhalten, theils wenn das Oxyd unmittelbar in Salzſäure aufgelöst wird, theils wenn das vorerwähnte Gemenge des ſchwefelſauren Salzes mit ſalzſaurem Natron mit Alkohol digerirt wird, welcher ſalzſaures Queckſilberoxyd auflöst. Dieſe letztere Operation iſt jedoch in der Hinſicht fehlerhaft, weil der Alkohol das überſchüſſig zugeſetzte ſalzſaure Natron zugleich mit auflöst, und der Alkohol beim Abdeſtilliren der Auflöſung verloren gehen muß. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Salz iſt kryſtalliniſch und bildet entweder nadelförmige, oder plattgedrückte, vierſeitige Prismen, die ſich an der Luft nicht verändern. Es ſchmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth in Kochen und verfliegt. Es löst ſich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Waſſers und in $2\frac{1}{3}$ kalten und $1\frac{1}{6}$ kochenden Alkohols, und in 3 Th. kalten Aethers auf. Werden dieſe Auflöſungen in offener Luft abgedampft, ſo enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes und nehmen einen eigenen, ſcharfen Geruch an. Dieſes Salz wird nicht von Schwefelſäure zerſetzt. Von Salpeterſäure wird es leichter, als von Waſſer aufgelöst, aber es ſchießt beim Erkalten, oder durch Abdampfen wieder daraus an. Von Salzſäure wird es auch leichter, als von Waſſer aufgelöst. Ein Cubikzoll kochendheiſſe concentrirte Salzſäure löst, nach John Davy, gegen 1000 Gran ſalzſaures Queckſilberoxyd auf und erſtarrt bei Erkalten zu einer feſten, kryſtalliniſchen Maſſe von perlenmutterartigem Glanz; aber von einer ſo gelinden Wärme, als die der Hand, wird ſie wieder flüſſig. Der Luft ausgeſetzt, verwittert es, verliert den Ueberſchuß von Salzſäure und hinterläßt nur ein neutrales Salz. Es wird auch durch die Deſtillation zerſetzt. Dieſe Verbindung ſcheint alſo ein ſaures Salz zu ſeyn, verdient jedoch noch eine nähere Unterſuchung. Salzſaures Queckſilberoxyd abſorbirt das Ammoniakgas nicht, wenn es dieſem Gaſe ausgeſetzt wird. Seine Auflöſungen der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts aus-

geſetzt, ſetzen nach einiger Zeit Oxydulſalz ab, und die Auflöſung wird ſauer. Es wird von brennbaren Körpern langſam zerſetzt, wobei das Oxydſalz zum Oxydulſalze reducirt wird, und dieſes geſchieht beſonders leicht, wenn ſie vom Sonnenlicht getroffen werden. So z. B. muß man Auflöſungen von Sublimat, die zugleich Gummiextract, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder etwas ähnliches enthalten, an keinem, den Sonnenſtrahlen ausgeſetzten Orte ſtehen laſſen. Dieſes Salzes bedient man ſich in der Arznei, aber es iſt zugleich ein ſo kräftiges Gift, daß es der arſenichten Säure wenig nachgiebt. Man hat gegen die vom Sublimat verurſachten Vergiftungen Hepar anzuwenden geſucht, aber mit wenig Nutzen. Orfila entdeckte ſpäter, daß das Eiweiß ein ſo vortreffliches Gegengift iſt, daß die giftigen Wirkungen des Sublimats dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Eine Perſon hatte aus Verſehen eine zu große Doſe von Sublimat eingenommen, wovon ſich die giftigen Wirkungen ſchon eingefunden hatten, als Orfila gerufen wurde. Die Eigenſchaft des Eiweißes, den Sublimat aus ſeiner Auflöſung niederzuſchlagen, veranlaßte ihn, dieſen Stoff, welcher zufälligerweiſe leicht anzuſchaffen war, zu verſuchen. Dem Kranken wurde ſogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieſer Entdeckung beſtätigt; Taddei will ſogar auch den Kleber als wirkſam befunden haben. Uebergießt man animaliſche Stoffe mit einer Auflöſung von ſalzſaurem Queckſilberoxyd, ſo verbinden ſie ſich mit dem Salze, ſchrumpfen etwas zuſammen, werden feſter, nehmen eine weiße Farbe an, und ſind darauf nicht mehr der Verweſung unterworfen. Man bedient ſich des Sublimats zur Verwahrung gewiſſer anatomiſcher Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einkleiden in eine Auflöſung von Sublimat in ſtarkem Branntwein eingetränkt hat, gegen die Verweſung zu bewahren. Baſiſches ſalzſaures Queckſilberoxyd wird erhalten, wenn Salzſäure-Superoxydul durch eine

Miſchung von Queckſilberoxyd mit Waſſer geleitet wird. Das Oxyd erhält nach und nach ein glänzendes, kryſtalliniſches Anſehen, eine ſchwarze Farbe, und wird dem Blei-Superoxyd ähnlich. Man kann es auch erhalten, wenn ſalzſaures Queckſilberoxyd mit Queckſilberoxyd gekocht wird. Bei einer höheren Temperatur wird es zerſetzt, es ſublimirt ſich neutrales Oxydſalz, und es bleibt rothes Oxyd übrig. Seine Aehnlichkeit im Anſehen mit mehreren der Superoxyde, hatte anfangs die Meinung veranlaßt, daß es ein Superoxyd ſey. Oxydirt ſalzſaures Queckſilberoxyd erhält man bei der vorhergenannten Bereitung des eben angeführten Salzes. Es iſt in Waſſer auflöslicher, als das ſalzſaure, und kann durch vorſichtiges Abdampfen größtentheils davon befreit werden. Es ſchießt in nadelförmigen Kryſtallen an, und wird in 4 Theilen kalten Waſſers aufgelöst. Säuren entwickeln daraus Sauerſtoffgas und Salzſäure-Superoxydul oder Chlor. Jodſaures Queckſilberoxyd iſt ein hochgelber, unauflöslicher Niederſchlag. Das oxydirt jodſaure Salz iſt in Waſſer auflöslich. Phosphorſaures Queckſilberoxyd iſt weiß und unauflöslich, aber es wird in einem Ueberſchuß von Phosphorſäure aufgelöst. Flußſpathſaures Queckſilberoxyd wird bei einem groſſen Ueberſchuß von der Flußſpathſäure aufgelöst und ſchießt beim Abdampfen der Säure in kleinen, gelblichen Kryſtallſchuppen an. Es ſublimirt ſich in einer höheren Temperatur. Vom Waſſer wird es in ein ſaures auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Salz zerſetzt. Boraxſaures Queckſilberoxyd iſt unbekannt. Die Selenſäure giebt mit dem Queckſilberoxyd zwei Salze. Das neutrale iſt ein weißes, in Waſſer ſchwerauflösliches Pulver. Das ſaure Salz (das Biſeleniat) erhält man, wenn Selenſäure ſo lange mit Queckſilberoxyd geſättigt wird, bis ein neutrales Salz ſich niederzuſchlagen anfängt. Nach dem Abdampfen ſchießt es in großen, geſtreiften, prismatiſchen Kryſtallen an. Die Kryſtalle enthal-

ten viel Kryſtallwaſſer. Sie werden ein wenig vom Alkohol aufgelöst. Das Queckſilberoxyd wird daraus von den Alkalien nicht völlig niedergeſchlagen. Kohlenſaure Alkalien ſchlagen einen ſehr geringen Theil daraus nieder. Durch kauſtiſche Alkalien wird mehr niedergeſchlagen, aber die Flüſſigkeit behält, auch mit einem Ueberſchuß von Alkali, ihren metalliſchen Geſchmack, und giebt metalliſches Queckſilber, wenn das trockene Salz geglüht wird. Schweflichte Säure ſchlägt daraus eine Miſchung von ſchwefelſaurem Queckſilberoxydul und Selenium nieder. Dieſes Salz ſchmilzt leicht in ſeinem Kryſtallwaſſer, und je nachdem dieſes verdampft, trocknet es zur kryſtalliniſchen Salzmaſſe ein, die, ohne weiter zu ſchmelzen, unverändert ſublimirt wird. Arſenikſaures, molybdänſaures und wolframſaures Queckſilberoxyd ſind unbekannt. Chromſaures Queckſilberoxyd iſt, nach Vauquelin, in Säuren und zum Theil in Waſſer auflöslich. Aus ſauren Auflöſungen wird es von Alkalien als ein ſchweres, dunkelvioletteſ Kryſtallpulver niedergeſchlagen. Von überſchüſſigem Alkali wird es zerſetzt und giebt rothes Oxyd. Durch Glühen wird es zerlegt, aber in offenen Gefäßen ſublimirt ſich ein Theil davon in kleinen purpurfarbigen Nadeln. Antimonſaures Queckſilberoxyd, welches durch doppelte Zerſezzung auf naſſem Wege bereitet iſt, bildet einen orangegelben Niederſchlag. Man erhält es auf trocknem Wege, wenn 1 Th. Antimonpulver mit 6 bis 8 Th. Queckſilberoxyd gemiſcht und in einer gläſernen Retorte erhitzt werden. Das Antimon oxydirt ſich dann auf Koſten des Oxyds unter Feuererſcheinung; es deſtillirt Queckſilber über, und in der Retorte bleibt eine dunkelolivgrüne Maſſe zurück, die, ohne zerſetzt zu werden, ſchwach geglüht werden kann. Dieſe Verbindung verhält ſich dann, wie die geglühten Antimonſalze, in einer Art von chemiſcher Indifferenz, und wird jetzt weder von Säuren, noch von Alkalien auf dem naſſen Wege angegriffen. Von kochender Salzſäure wird ſie in kleiner Quantität aufgelöst, und

Ammoniak ſcheidet daraus einen hellgrünen Niederſchlag wieder ab. Wird dieſer bis zum vollen Glühen erhitzt, ſo zerſetzt er ſich; es geht Queckſilber und Sauerſtoffgas zuerſt über, und Antimonſäure bleibt zurück, die bei einer noch höheren Temperatur Sauerſtoffgas giebt und antimonichte Säure zurückläßt. Tellurſaures Queckſilberoxyd iſt ein weißer, unauflöslicher Niederſchlag. Eſſigſaures Queckſilberoxyd wird, nach Stromeyer, erhalten, wenn das Oxyd bei einer ſehr gelinden Digeſtion in concentrirter Eſſigſäure aufgelöst, und die Auflöſung darauf der freiwilligen Verdampfung überlaſſen wird. Es ſchießt dann in vierſeitigen Tafeln an, die theils durchſichtig, theils von Perlenmutterglanz und durchſcheinend ſind. Das Salz wird an der Luft nicht feucht, aber in offenen Gefäßen verliert es ſehr bald einen Theil ſeiner Säure und nimmt an der Oberfläche eine gelbe Farbe an, wobei es in ein baſiſches Oxydſalz verwandelt wird. 1 Th. kryſtalliſirtes Salz wird in $2\frac{3}{4}$ Th. kaltem Waſſer aufgelöst. Kochendes Waſſer löst es in noch größerer Menge auf, aber ein Theil der Säure verfliegt und läßt das baſiſche Salz zurück. Dieſes geſchieht jedoch nicht, wenn das Waſſer vorher mit etwas Eſſigſäure gemiſcht wird. Das Salz iſt vom Kochen noch einer anderen Zerſetzung unterworfen. Das Oxyd wird von der Eſſigſäure zum Oxydul reducirt, und die kochende Auflöſung ſchlägt mit Salzſäure das ſalzſaure Oxydulſalz nieder. Es wird auch, obgleich in geringer Quantität, von Alkohol aufgelöst, und iſt dabei einer gleichen Zerſetzung wie im Waſſer unterworfen. 100 Th. Alkohol löſen nur $5\frac{2}{3}$ Theil des Oxydſalzes auf. Kleeſaures Queckſilberoxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit Kleeſäure, oder mit einem kleeſauren Salze niedergeſchlagen wird. Es iſt ein weiſſes, unauflösliches Pulver. In einer höheren Temperatur verbrennt es mit einer ſchwachen Verpuffung. Weinſteinſaures Queckſilberoxyd wird als ein weißes Kryſtallpulver niedergeſchlagen, wenn Weinſteinſäure in das eſſigſaure

Oxydſalz eingetröpfelt wird, wobei der ganze Gehalt von Oxyd aus der Eſſigſäure völlig gefällt werden kann. Citronenſaures Queckſilberoxyd iſt ein weißes, unauflösliches Pulver. Galläpfelſäure und Galläpfelinfuſion ſchlagen aus dem eſſigſauren Queckſilberoxyd ein rothgelbes, und zuletzt ein roſtfarbiges, flockiges Pulver nieder. Blauſaures Queckſilberoxyd nannte man vormals eine Verbindung von Queckſilber mit Cyanogen, Queckſilbercyan oder Cyanqueckſilber. Man erhält es auf folgende Art: 2 Th. gutes und fein gepulvertes Berlinerblau, wovon unten beim Eiſen die Rede ſeyn wird, und 1 Th. Queckſilberoxyd kocht man mit 8 Th. Waſſer, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe erhält. Es wird dann filtrirt, und darauf zur Kryſtalliſation abgedampft. Bei dieſer Gelegenheit verbindet ſich entweder der Sauerſtoff des Queckſilberoxyds mit dem Waſſerſtoff der Blauſäure, und das Metall mit dem dabei vom Waſſerſtoff abgeſchiedenen Cyan, oder wenn das Berlinerblau keine Blauſäure enthält, vertauſchen das Queckſilber und das Eiſen unter einander das Cyan und den Sauerſtoff, indem ſich das Eiſen auf Koſten des Queckſilberoxyds oxydirt, und dieſem ſein Cyan abgiebt, wobei das Eiſenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe zum Vorſchein kommt. Das blauſaure Eiſenoxydul bleibt dennoch dabei unzerſetzt, ſo daß, wenn man auf die im Filtrum zurückbleibende gelbbraune Maſſe eine Säure gießt, ſich eine bedeutende Portion Berlinerblau aufs neue bildet. Die filtrirte Auflöſung, welche das Cyanqueckſilber enthält, iſt jedoch nicht ganz eiſenfrei. Man muß ſie mit etwas Queckſilberoxyd digeriren, wodurch das Eiſenoxyd niedergeſchlagen wird. Dann bringt man die Flüſſigkeit aufs Filtrum und miſcht ſie, zur völligen Sättigung, mit Blauſäure. Dieſe Blauſäure kann man ſo bereiten, (es iſt bekannt, daß die Säure nicht lange aufbewahrt werden kann) daß man die Hälfte der Auflöſung abnimmt, Schwefelwaſſerſtoffgas dadurch ſtreichen läßt, ſo lange noch ein Niederſchlag von Schwefelqueckſilber entſteht, und darauf die

geſeihete Flüſſigkeit, die jetzt Blauſäure und ein wenig überſchüſſigen Schwefelwaſſerſtoff enthält, zur anderen Hälfte gießt, filtrirt und zur Kryſtalliſation abdampft. Dieſe Verbindung hat ſo vollkommen alle Eigenſchaften eines Queckſilberſalzes, daß ſie ohne die augenſcheinlichſten Beweiſe nicht für etwas anderes ſollte angeſehen werden können. Vom Alkohol wird ſie wenig aufgelöst, aber in Waſſer iſt ſie leicht auflöslich, weit mehr in kochendheiſſem, als in kaltem. Sie hat vollkommen den Geſchmack eines Queckſilberoxydſalzes, und äußert, innerlich genommen, dieſelben giftigen Wirkungen. Gay Luſſac hat jedoch gezeigt, daß ſie nur aus Queckſilber, Kohlenſtoff und Stickſtoff beſteht, und daß ſie, wenn man ſie, nachdem ſie vollkommen getrocknet war, in einer Retorte erhitzt, Cyanogengas, welches er auf dieſe Art entdeckte, und metalliſches Queckſilber giebt. Füllt man eine Glocke über Queckſilber mit blauſaurem Gas, welches man vorher, um allzu heftige Wirkung zu vermeiden, mit einem anderen Gas verdünnt hat, und thut nachher etwas Queckſilberoxyd hinein, ſo verbindet ſich das Queckſilber ſogleich mit dem Cyan, und es bildet ſich vom Sauerſtoff des Oxyds und dem Waſſerſtoff der Säure Waſſer, welches Waſſer von der Hitze, welche durch die Verbindung entſteht, verflüchtigt und auf der gläſernen Glocke in Tropfen condenſirt wird. Die Verwandtſchaft des Queckſilbers zu Cyanogen iſt ſo ſtark, daß ſein Oxyd alle blauſauren Salze, ſogar blauſaures Kali zerlegt, und das Kali in den freien und kauſtiſchen Zuſtand verſetzt. Dieſe Verbindung wird nicht von anderen Säuren, als nur von der Salzſäure, der Jodſäure und dem Schwefelwaſſerſtoffgas zerlegt. Von Salpeterſäure wird ſie aufgelöst, ohne zerſetzt zu werden. Uebergießt man ſie mit concentrirter Schwefelſäure, ſo ſchwillt ſie zu einer kleiſterähnlichen Maſſe an, die einen ſchwachen Geruch von Blauſäure hat, und wenn ſie erhitzt wird, ſchwefelſaures Queckſilberoxyd bildet; das Cyanogen wird auf Koſten der Säure zerſetzt, und es entſteht Ammoniak, ſchweflichtſau-

res Gas und kohlenſaures Gas. Wird die kleiſterartige Maſſe mit überſchüſſiger Schwefelſäure gemiſcht, ſo löst ſich ein kleiner Theil davon in der Schwefelſäure auf; miſcht man darauf dieſe Säure mit etwas Waſſer, ſo trübt ſie ſich, und wenn man mehr davon zugießt, wird ſie wieder klar. Die Erklärung hiervon iſt die, daß ſich das Cyanqueckſilber mit der Schwefelſäure zu einem ſauren Oxydſalze mit Blauſäure und Schwefelſäure verbindet, welches in concentrirter Schwefelſäure auflöslich iſt, aber von der Säure daraus wieder abgeſchieden wird, wenn dieſe diluirt wird. Von mehr Waſſer wird dieſe Verbindung zerſetzt, und das Cyanqueckſilber löst ſich wieder darin auf. Dieſer Verbindungen von Schwefelſäure mit den Cyanverbindungen werde ich bei dem Cyaneiſen ausführlicher erwähnen. Wird das Cyanqueckſilber und Queckſilberoxyd digerirt, ſo löst es viel davon auf, und es entſteht eine Verbindung, die alle Eigenſchaften eines baſiſchen Salzes hat, und dieſes geſchieht entweder dadurch, daß ſich die Cyanverbindung mit dem Oxyd verbinden kann, oder dadurch, daß, durch die Dazwiſchenkunft des Oxyds, die Cyanverbindung ſich in blauſaures Queckſilberoxyd verwandelt, und die Verbindung alſo wirklich baſiſches blauſaures Queckſilberoxyd iſt. In Waſſer löst es ſich leichter, als das Cyanqueckſilber auf, kryſtalliſirt ſchwieriger und bildet kleine, nadelförmige Kryſtalle. In der Deſtillation giebt es Blauſäure, Waſſer, blauſaures Ammoniak und kohlenſaures Gas. Das Cyanqueckſilber iſt ſo zuſammengeſetzt, daß, wenn das Queckſilber auf Koſten des Waſſers mit dem Sauerſtoff zum Oxyd verbunden wird, ſich gerade die Menge Waſſerſtoff entbindet, die nöthig iſt, um Cyanogen in Blauſäure zu verwandeln; man kennt indeß keine ſolche Verbindung unter dieſen Körpern, die dem blauſauren Queckſilberoxydul entſpräche, denn wenn das Oxydul ſogar mit verdünnter Blauſäure behandelt wird, ſo entſteht das gewöhnliche Cyanqueckſilber, und die Hälfte des Queck-

ſilbers wird reducirt. — Mit Schwefelcyan giebt das Queckſilber zwei Verbindungen, von welchen die eine einer Verbindung der ſogenannten ſchwefelhaltigen Blauſäure mit dem Oxydul, und die andere der Verbindung dieſer Säure mit dem Oxyd entſpricht. Die letztere dieſer Verbindungen, das Schwefelcyan-Queckſilber (Sulfocyanur im Maximum) erhält man, wenn ſchwefelhaltige Blauſäure mit Queckſilberoxyd gehörig neutraliſirt und die Auflöſung dem freiwilligen Verdampfen überlaſſen wird. Es ſchießt in ſtrahligen Kryſtallen, die einen ſcharfen metalliſchen Geſchmack haben, ſehr langſam an. In der Deſtillation wird es zerſetzt, und giebt bei der erſten Einwirkung der Hitze ſein Schwefelcyan ab, welches auf Koſten des in die Kryſtalle eingehenden Waſſers zerſetzt wird. Es entſteht dabei kohlenſaures Ammoniak, Stickſtoffgas, Schwefelalkohol und Cyanogengas, und es bleibt ein gelber oder bräunlicher Stoff in der Retorte zurück, welcher das Schwefelcyanqueckſilber im Minimum iſt. Man erhält dieſes ebenfalls, wenn die Auflöſung des vorhergehenden mit einem Ueberſchuß von Queckſilberoxyd erhitzt wird, wobei es ſich als ein citronengelbes, nicht kryſtalliniſches, in Waſſer unauflösliches Pulver abſetzt. Man erhält es auch, wenn das Cyanqueckſilber mit $\frac{1}{5}$ Schwefel in kleineren Stücken, gemiſcht, bei einer langſam vermehrten Hitze deſtillirt wird. Miſcht man die Maſſe gut zuſammen, ſo bläht ſie ſich während der Zerſetzung ſo ſtark auf, daß die Oeffnung des Gefäßes davon verſtopft wird. Bei dieſer Gelegenheit verbindet ſich die Hälfte des Cyanogens mit Schwefel und Queckſilber zur Sulfocyanur im Minimum, und die andere Hälfte wird theils ausgetrieben, theils vom Schwefel in Schwefelkohlenſtoff und Stickſtoffgas zerſetzt. Nachdem der Schwefel abdeſtillirt iſt, bleibt die Sulfocyanur im Minimum in der Retorte zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch dieſe zerſetzt, giebt Zinnober und Cyanogengas. Wird ſie in kleiner Quantität einer

ſchnell

ſchnell eintretenden Hitze ausgeſetzt, z. B. am Ende einer zugeblaſenen Barometerröhre, ſo wird ein Theil, unverändert, zur halbdurchſichtigen, kryſtalliniſchen, citronengelben Maſſe ſublimirt. Kocht man dieſe Sulfocyanur mit concentrirter Salzſäure, ſo wird eine kleine Menge davon in der Säure aufgelöst, die von zugegoſſenem Waſſer wieder ausgefällt wird. Vom Königswaſſer wird ſie nicht angegriffen, wenn es nicht aus concentrirten Säuren bereitet iſt, in welchem Fall es ſich ſehr langſam zerſetzt; und wenn die Säure, nachdem ſie eine Weile gekocht hat, mit kaltem Waſſer verdünnt wird, ſo ſchlägt ſich immer eine Portion der Sulfocyanur daraus unzerſetzt nieder. Dieſe, wenn ich es ſo nennen darf, Indifferenz bei der Einwirkung ſo oxydirender Säuren, iſt ſehr bemerkenswerth, da doch ein jeder der Beſtandtheile für ſich oxydirt werden würde. Das Queckſilber verbindet ſich auch mit Schwefelkohlenſtoff. Man erhält eine ſolche Carbosulfur, entweder wenn eine Auflöſung von Schwefelkohlenſtoff in Schwefelkalium im Minimum mit einer Auflöſung von einem Queckſilberoxydſalze gemiſcht wird, oder wenn man ein Gemenge von Queckſilberoxyd mit Schwefelkohlenſtoff und Waſſer miſcht. Die neue Verbindung iſt hochgelb, zerſetzt ſich nicht von ſelbſt, wenn man ſie in Berührung mit Waſſer ſtehen läßt. Von der Salzſäure wird ſie weder aufgelöst, noch zerſetzt. Man hat die Vermuthung aufgeſtellt, daß das bei Idria vorkommende Queckſilber-Lebererz dieſe Verbindung ſey; aber außerdem, daß dieſe Schwefelkohlenſtoffverbindung geruchlos iſt, deuten alle Umſtände dahin, daß der Geruch und Kohlengehalt des Minerals von organiſchen Ueberreſten herrühre, wovon das Queckſilber-Lebererz nicht ſelten ſehr ſichtbare Merkmale zeigt.

Doppelſalze.

Die beiden Oxydationsſtufen des Queckſilbers geben verſchiedene Doppelſalze, unter welchen jedoch die mit Ammoniak

am allgemeinſten und am meiſten bekannt ſind; und man hat alle Veranlaſſung, zu vermuthen, daß alle Queckſilberſalze mit Ammoniak, ſowohl ein neutrales, als ein baſiſches Doppelſalz geben. Man hat bisher den meiſten dieſer Doppelſalze wenig Aufmerkſamkeit geſchenkt; ich werde daher nur diejenigen anführen, welche beſonders unterſucht worden ſind.

Schwefelſäure, Ammoniak und Queckſilberoxyd geben ein in Waſſer ſchwerauflösliches Salz, welches in überſchüſſigem Ammoniak aufgelöst wird. Man erhält es am beſten, wenn das Queckſilberſalz mit ſchwefelſaurem Ammoniak gemiſcht wird. Behandelt man das ſchwefelſaure Oxydſalz mit kauſtiſchem Ammoniak, ſo ſoll dieſes davon zum Theil zerlegt und Oxydul gebildet werden. Ich habe Veranlaſſung, zu vermuthen, daß man ſich, als dieſe Erfahrung gemacht wurde, eines oxydulhaltigen Salzes bedient hat; denn wir haben geſehen, daß kauſtiſches Ammoniak mit dem rothen Oxyd in Verbindung tritt, und bei einer höheren Temperatur zum Theil unzerſetzt davon ausgejagt wird. Salpeterſäure, Ammoniak und Queckſilberoxydul geben ein in Waſſer auflösliches Doppelſalz. Wenn das Queckſilberoxydul nach Hahnemann's Vorſchrift bereitet wird, geſchieht es durch Niederſchlagen mit Ammoniak aus dem ſalpeterſauren Oxydulſalze, und es ſchlägt ſich dabei das Oxydul rein nieder, bis die Auflöſung mit dem zugeſetzten Ammoniak ein Doppelſalz bildet, welches jedoch nicht für ſich iſt unterſucht worden. Wird mit dem Zuſetzen des Ammoniaks fortgefahren, ſo bildet ſich ein baſiſches Doppelſalz, welches mit weißer Farbe niedergeſchlagen wird. Es löst ſich in 1200 Th. kalten Waſſers auf, und wird durch Zuſatz von Ammoniak auflöslicher. Salzſäure, Ammoniak und Queckſilberoxyd geben ein Doppelſalz, welches in Waſſer leicht auflöslich iſt, und Kryſtalle giebt, die denen der einfachen Salze nicht ähnlich ſind.

Es wurde vormals Alembrothſalz genannt. Schlägt man ein Gemenge dieſer beiden Salze mit einem Alkali, am beſten mit Ammoniak, nieder, ſo wird ein weißes, unauflösliches, baſiſches Salz, das aus Salzſäure, Queckſilberoxyd und Ammoniak beſteht, niedergeſchlagen, welches unter den Namen: Mercurius cosmeticus, Mercur. praecipitatus albus, in den Apotheken vorzukommen pflegt. Von kauſtiſchem Kali oder Natron wird es zerſetzt, wobei das Ammoniak verjagt wird und das Oxyd zurückbleibt; aber von kauſtiſchem Ammoniak wird es nicht angegriffen. Von den übrigen Doppelſalzen mit Ammoniak werde ich bloß das kleeſaure nennen, welches, wegen ſeiner Eigenſchaft bei einer höheren Temperatur mit heftiger Exploſion zu verbrennen, merkwürdig iſt. Hieher gehört auch die unter dem Namen: Howards Knallqueckſilber, bekannte Verbindung. Dieſes wird auf die Art bereitet, daß 100 Gran reines Queckſilber in 1½ Unze Salpeterſäure von 1,3 spec. Gewicht aufgelöst werden, dieſe Auflöſung gießt man darauf in eine Flaſche, die 2 Unzen des ſtärkſten Alkohols enthält, und erwärmt ſie ſchnell. Es entſteht dabei bald eine gegenſeitige Wirkung zwiſchen der Säure und dem Alkohol, es bildet ſich Salpeteräther, und es ſchlägt ſich ein kryſtalliniſches Pulver nieder. Man nimmt das Gemenge vom Feuer, nachdem es in Gährung gerathen iſt, und man ſcheidet das Pulver von der Flüſſigkeit ab, wenn es an Menge nicht mehr zuzunehmen ſcheint, wäſcht es mit warmem Waſſer, und trocknet es bei gelinder Wärme. Dieſes Pulver enthält nun Kleeſäure, Queckſilberoxyd, Ammoniak und ein ätherartiges Produkt aus der Flüſſigkeit, worin es gebildet wird. Bis zu 186° erhitzt, verpufft es mit einem äußerſt heftigen und ſcharfen Knall. Uebrigens wird es vom Funken des Feuerſtahls, vom elektriſchen Funken, von concentrirter Schwefelſäure und Salpeterſäure, und von einem Hammerſchlage auf einen Amboß, angezündet. Howard machte mehrere Verſu-

che, es als Schießpulver anzuwenden; es zerſprengte die Kanone, während die Kugel nur einige Klafter weit geſchleudert wurde. Dieſe ungleiche Wirkung, gegen die des Schießpulvers, rührt davon her, daß dieſes Pulver bei ſeiner Verpuffung eine gewiſſe Menge gasförmiger Körper ſo augenblicklich hervorbringt, daß die Kugel nicht Zeit hat herauszukommen, ehe entweder das Gewehr zerſprungen iſt, oder dieſe Gaſe wieder abgekühlt und condenſirt worden ſind. Beim Schießpulver im Gegentheil, welches nur eine mechaniſche Miſchung iſt, hat die Verbrennung ein längeres Zeitmoment, und die Kugel iſt ſchon in Bewegung, ehe die Exploſion geendigt iſt. Das Pulver entwickelt außerdem eine größere Menge gasförmiger Körper, und dieſe ſind beinahe alle permanent.

Man bedient ſich des Queckſilbers in den Künſten zu verſchiedenem Gebrauch, z. B. zum Belegen der Spiegel, zu Vergoldungen, zum Ausziehen des Goldes und des Silbers aus verſchiedenen Erzen u. ſ. w.; aber es wird am meiſten als Arzneimittel angewandt. Seine Oxydulſalze wirken auf den Körper als Laxirmittel, wenn ſie in größerer Doſe auf einmal eingenommen werden. In kleinerer Doſe, und eine längere Zeit angewandt, verurſacht es ein eigenes Fieber, ſtumpfe Zähne, geſchwollenes Zahnfleiſch, Wunden im Innern des Mundes, ſtinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluß des Speichels. Man hat ſeine Wirkungen mit vielem Glück zur Heilung der veneriſchen Krankheiten angewandt, zur Verminderung der Heftigkeit der Symptome in ſchlimmen Fiebern, und gegen eine Menge verſchiedener Krankheiten, in welchen die Queckſilberpräparate jetzt unſer vorzügliches Heilmittel ſind. Man giebt entweder ſeine Oxydulſalze als inneres Arzneimittel, oder reibt gewiſſe Theile der Haut mit einer Miſchung von äußerſt fein vertheiltem Queckſilber und Fett, Unguentum Hydrargyri simplex genannt, wobei man ver-

muthet, daß das Metall ſich an der Oberfläche der Haut oxydulirt, von der Säure in der Ausdünſtung aufgelöst und abſorbirt wird. Man hat lange angenommen, daß dieſe Salbe oxydirtes Queckſilber enthalte, bis Vogel zu beweiſen ſuchte, daß es nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan hat ausgemittelt, daß ein Theil des Metalls ſich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er ſchließt aus ſeinen Verſuchen, daß nur der aufgelöste Theil wirkſam iſt, und daß der bloß eingemiſchte metalliſche Theil als unnützerweiſe verſchwendet angeſehen werden kann. Er ſchreibt vor, eine ſolche Salbe auf die Art zu bereiten, daß man z. B. 1 Pfund geſchmolzenes Schweinefett, mit 6 Drachmen Queckſilberoxydul gemiſcht, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang bei einer Temperatur, die zwiſchen + 150° und 160° ſeyn muß, digerirt; man reibt es, bis es kalt wird, damit es gehörig gemiſcht werde. Geht die Hitze bei der Digeſtion bis zu 200°, ſo bildet ſich metalliſches Queckſilber und Queckſilberoxyd; wird dieſe Hitze noch mehr erhöht, ſo geſchieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze dieſer Maſſe ſollen ſich 21 Gran, vom Fett chemiſch aufgelösten Oxyduls befinden, das übrige iſt nur mechaniſch eingemiſcht. — Die Oxydſalze haben dieſelben Wirkungen, wie die Oxydulſalze, aber ſie äußern dieſe Wirkungen ſchneller und öfters mit einer ſolchen Gewalt, daß ſie gefährliche Gifte ſind, die, mit Vorſicht angewandt, unentbehrliche Arzneimittel ſind. Vergolder und Spiegelmacher verfallen, wenn ſie ſich den Dämpfen des metalliſchen Queckſilbers lange ausgeſetzt haben, bisweilen, nach mehrjähriger Arbeit, in eine eigene, plagende Schwachheit im Muskelſyſtem, die von einem beſtändigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, welchem ſelten geholfen werden kann. Es iſt alſo von der äußerſten Wichtigkeit, daß dieſe Perſonen ſich ſo viel möglich hüten, das Metall mit bloßen Händen zu berüh-

ren, und daß die Dämpfe deſſelben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden, wozu D'Arcet einen eigenen Ofen erfunden hat, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Queckſilber wieder condenſirt, ſo daß es mit wenig Verluſt wieder erhalten werden kann.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob, / Palmstedt, Carl, / Wöhler, Friedrich,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 2,1

Reutlingen 1824
Passau, Staatliche Bibliothek -- S 5/Ynf 16-2,1/2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11339145-9